TOME XXVII, N° 1 1959

BULLETIN

DE

L'INSTITUT AGRONOMIQUE

ET DES

STATIONS DE RECHERCHES

DE

GEMBLOUX

INSTITUT AGRONOMIQUE
DE L'ÉTAT
GEMBLOUX (BELGIQUE)

COMMONWEALTH MYCOLOGICAL INSTITUTE
7 JUL 1959

Sommaire

Duculot, C. Contribution de la théorie des groupes à l'étude de la liaison chimique

Les articles sont publiés sous la seule responsabilité de leurs auteurs.

Le *Bulletin de l'Institut Agronomique et des Stations de Recherches de Gembloux* paraît normalement quatre fois par an. Toutefois, provisoirement, le nombre des livraisons a dû être limité.

Le prix de l'abonnement est de 175 francs par an, somme à verser au compte de chèques postaux n° 7621.08 du Bulletin de l'Institut agronomique de Gembloux (Belgique) ou à payer par mandat postal.

Prix du présent volume : 75 francs. Pour la commande, prière de s'adresser au Secrétariat du *Bulletin*.

a) **Le Bulletin sera envoyé en échange des publications similaires des Établissements d'Enseignement Supérieur, des publications périodiques des Sociétés scientifiques et des Revues Scientifiques en général.**

b) **Tout ouvrage scientifique dont un exemplaire est adressé à la Rédaction, sera signalé sous la rubrique « Bibliographie ».**

Toute reproduction des articles parus dans le Bulletin est strictement interdite, sans autorisation du Comité de Rédaction.

TOME XXVII 1959

BULLETIN

DE

L'INSTITUT AGRONOMIQUE

ET DES

STATIONS DE RECHERCHES

DE

GEMBLOUX

INSTITUT AGRONOMIQUE
DE L'ÉTAT
GEMBLOUX (BELGIQUE)

INSTITUT AGRONOMIQUE DE L'ÉTAT A GEMBLOUX

LABORATOIRE DE TECHNOLOGIE
LABORATOIRE DE CHIMIE GÉNÉRALE ET ORGANIQUE

Contribution de la théorie des groupes à l'étude de la liaison chimique

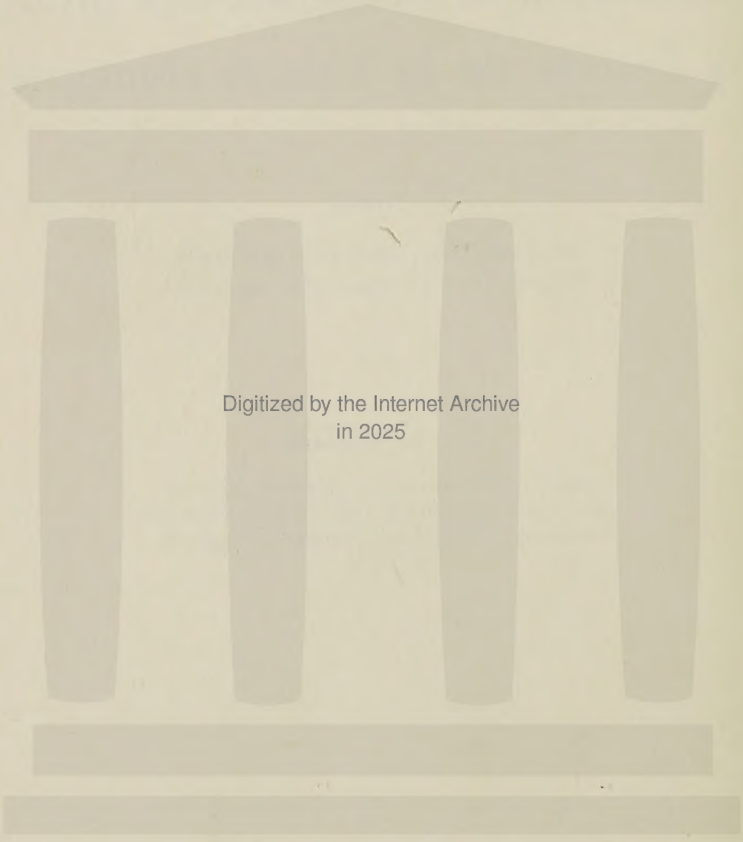
THÈSE

présentée pour l'obtention du grade
d'Agrégé de l'Enseignement Supérieur

PAR

C. Duculot

Ingénieur Chimiste et des Industries Agricoles
Docteur de l'Université de Paris (Sciences Physiques)
Assistant à l'Institut Agronomique de Gembloux



Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/biotechnologie-agronomie-societe-et-environnement_1959_27_1

Nous tenons à exprimer notre vive et respectueuse reconnaissance à notre Maître, le Professeur J. LECOMTE, *Directeur au Centre National de la Recherche Scientifique à Paris, qui a continué à nous conseiller et à nous marquer sa sollicitude tout au long de l'élaboration de ce travail.*

Notre gratitude va également au Professeur H. G. GARNIR *de l' Université de Liège, pour les conseils judicieux et l'aide constante qu'il nous a toujours généreusement prodigués ; au Professeur* R. DAUDEL, *Directeur du Laboratoire de Mécanique Ondulatoire Appliquée de Paris, qui a bien voulu discuter avec nous de cette thèse et nous faire bénéficier de sa grande expérience.*

Nous remercions aussi Messieurs les Professeurs J. BONNET, M. RENARD *et* J. TEGHEM *qui nous ont continuellement dispensé leurs conseils et leurs encouragements.*

Contribution de la théorie des groupes à l'étude de la liaison chimique

par C. Duculot.

INTRODUCTION

On, sait l'éclatant succès avec lequel la mécanique quantique introduisant en chimie un climat conceptuel nouveau, a permis d'aborder valablement la description *a priori* de la structure des molécules de leurs propriétés et de leur réactivité chimique.

Dans une énumération sommaire des propriétés moléculaires décrites par la chimie quantique, on citera spécialement la configuration moléculaire avec les distances interatomiques et les angles, la distribution des charges électriques et les moments dipolaires avec la densité électronique autour des atomes et le long des liaisons, les énergies électroniques et les transitions spectrales associées, les potentiels d'ionisation et de réduction moléculaires, l'anisotropie diamagnétique, les indices statiques et dynamiques liés à l'estimation des énergies d'activation dont dépend la cinétique réactionnelle des molécules. Toutes ces propriétés, la chimie théorique les prévoit désormais ou les interprète en formulant, selon l'axiomatique de la mécanique des quanta, les idées suggérées par une somme d'expériences en laboratoire chaque jour plus nombreuses et précises.

L'onde Ψ joue un rôle essentiel en chimie et sa stricte formulation dérive de la résolution de l'équation de Schroedinger appliquée à une molécule considérée. Mais la forme de l'opérateur hamiltonien reste souvent fort complexe dans notre cas, en sorte que la résolution rigoureuse de l'équation reste inextricable. La fonction d'onde rigoureuse, elle même, demeure en conséquence une limite vers laquelle tendent des calculs dirigés selon les estimations de la mécanique ondulatoire exprimées soit dans la méthode d'approximation variationnelle soit dans la méthode des perturbations.

Ces approximations dans le langage de l'analyse mathématique ne sont pas les seules : il faut leur ajouter — et ce ne sont pas les moindres — celles de la chimie théorique même qui écarte, pour simplifier encore l'appareil mathématique, certaines interactions physiques estimées négligeables selon les propriétés en vue.

En outre, quelle que soit la voie choisie parmi de nombreuses approximations, d'ailleurs souvent équivalentes, et après s'être préalablement assuré de la convergence des approximations en cours, les calculs restent toujours fort compliqués et, dans certains cas, difficilement exécutables. L'aide apportée par les puissantes machines à calculer modernes est certes appréciable ; il ne faut cependant pas perdre de vue qu'on ne peut guère en disposer dans la pratique, par suite de leur rareté, et il convient aussi de noter que les résultats des calculs obtenus de cette façon n'ont pas toujours la précision exigée, notamment pour les vecteurs propres nécessaires à la détermination des indices de liaison ou de charge.

C'est le grand mérite de la théorie des groupes de pouvoir apporter une substantielle simplification à ces méthodes de la chimie quantique, dès que les édifices moléculaires possèdent quelque symétrie.

Or, la contribution de la théorie des groupes ne se limite pas à ce seul aspect du problème que nous venons d'évoquer, ce qui constituerait déjà en soi un avantage fort important ; elle procure un moyen efficace de formuler au départ et de résoudre un problème de la valence chimique qu'on n'avait pas pu aborder jusqu'ici. C'est ce que nous nous proposons de démontrer dans ce travail.

C'est dans les racines profondes de la chimie même, au niveau des propriétés fondamentales de l'électron, qu'il faut rechercher les causes de la symétrie dans les édifices moléculaires qui rend possible en fin de compte l'application de la théorie des groupes. L'honneur revient à M. Barriol d'avoir établi l'expression de cette dépendance dans son traité de mécanique quantique, rattachant les propriétés de l'électron, spin, principe de Pauli, multiplicité spectrale, à l'étude, selon l'axiomatique de Dirac, des opérateurs commutants en nombre maximum.

Une autre démonstration du succès de la théorie des groupes vis-à-vis des théories électroniques, et donc de la chimie, ressort du rôle considérable qui lui est dévolu dans les travaux de MM. Mulliken et Coulson. Rappelons en particulier cette belle étude dans laquelle M. Coulson a montré que deux théories *formellement* irréductibles, la théorie des orbitales moléculaires non localisées de Mulliken, et la théorie des orbitales moléculaires localisées de Hund, se concilient *foncièrement* lorsqu'on explicite la symétrie de la fonction d'onde totale. Nous en reparlerons dans ce travail.

Ces exemples, nous ne les invoquons pas essentiellement par raison de préséance, mais nous les choisissons parmi beaucoup d'autres, à titre d'illustration typique de l'intérêt du recours à la théorie des groupes.

Persuadé de l'importance de celle-ci, nous avons tenté son application à l'étude d'un problème général de structure et de réactivité à propos d'un hydrocarbure complexe, ainsi qu'à un important problème de la théorie de la valence.

En cours de route, il nous est rapidement apparu qu'une méthode générale de réduction, qui exploitât toutes les propriétés de symétrie — et, non pas seulement quelques-unes d'entre elles. fussent-elles les plus importantes, liées aux sous-groupes abéliens — était absolument indispensable pour atteindre le but que nous nous étions assigné. Nous attendions, en outre de la méthode, que ses applications pussent être gouvernées par des règles simples, généralement valables pour tous les problèmes de la chimie et soustraites à la part de tâtonnement habituellement inéliminable en certaines méthodes en cours.

En consultant les travaux de M. GARNIR, nous eûmes la joie de découvrir que l'auteur avait mis au point une méthode générale de réduction à la forme canonique des matrices d'une représentation linéaire d'un groupe fini. Nous avons adopté cette méthode qui répondait aux critères que nous nous étions fixés, l'avons appliquée systématiquement à l'étude des problèmes chimiques qui nous intéressaient : l'étude de l'hexaphénylbenzène et l'étude de l'hybridation en théorie de la valence.

Nous aurions pu poser directement ces problèmes et les résoudre sans préambule. Non seulement la clarté de notre mémoire en aurait souffert, mais nous aurions manqué de probité en déguisant les moyens qui nous ont aidé à mener a bien notre étude. C'est pourquoi, nous avons ajouté à notre propre dessein celui de réunir, *dans un chapitre liminaire* et sous une forme synthétique, tous les matériaux de base nécessaires aux applications de la théorie des groupes. La plupart, comme les formes orthogonales des représentations irréductibles des groupes de symétrie et de nombreux commentaires relatifs au calcul et aux propriétés des coordonnées de symétrie sont inédits et nous remercions ici M. GARNIR de les avoir généreusement mis à notre disposition. Nous pensons que leur publication sera favorablement accueillie par tous ceux qui portent quelque intérêt aux applications de la théorie des groupes à la physique ou à la chimie.

Comment utiliser ces matériaux en chimie théorique, sera l'objet du *deuxième chapitre* de ce travail. Reprenant, aux étapes essentielles de leur formulation, les méthodes fondamentales d'approximation de la mécanique quantique, nous montrerons comment s'implante l'usage des coordonnées symétriques en vue de la réduction complète des déterminants séculaires de la chimie.

Au *troisième chapitre*, nous abordons l'étude des propriétés structurales, énergétiques et réactionnelles de l'hexaphénylbenzène. L'application des calculs de la théorie des groupes à la détermination des propriétés physico-chimiques d'une molécule aussi complexe prouvera, nous l'espérons, toute l'efficacité de la méthode proposée.

Enfin, dans le *quatrième chapitre*, nous traitons d'une importante théorie de la valence : celle de l'hybridation, concept en connexion essentielle avec

la notion de liaison chimique localisée. Là s'affirmera, d'une manière toute spéciale, l'intérêt de la théorie des groupes.

Comme introduction à ce chapitre, il nous fallait mettre au point une méthode qui permît de connaître d'emblée les représentations irréductibles associées aux orbitales atomiques, sans devoir recourir, comme il est indispensable de le faire dans la méthode classique, aux calculs des caractères et à l'analyse des représentations correspondantes. Le but est atteint par formule unique, dont nous avons illustré l'emploi par de nombreux exemples. Sous ce rapport d'analyse directe de représentations, le § 3 de ce chapitre ajoute un élément nouveau à une synthèse déjà proposée (4).

L'étude proprement dite de l'hybridation constitue l'objet central du chapitre. On connaît la méthode de Pauling. On sait également que ses conditions d'application en limitent considérablement la portée. En effet, la méthode, pour s'appliquer, requiert que les conditions d'orthogonalité, de normation et de force des orbitales soient en nombre suffisant pour déterminer les coefficients des orbitales atomiques dans l'expression des fonctions hybrides. Or, telle n'est plus la situation, comme Daudel l'a montré, lorsque la valence est supérieure à quatre.

Remettant en chantier la méthode de Pauling, ainsi que les améliorations destinées à pallier certains de ses inconvénients, nous avons pu dégager le rôle que pourrait jouer la théorie des groupes pour le calcul des fonctions d'onde hybrides. Nous sommes parvenu de la sorte à donner à l'application du postulat de Pauling une portée théorique nouvelle, qu'un nombre de faits expérimentaux ont déjà largement justifiée.

Nous avons entrepris sous ce rapport l'étude de la valence cinq et de la valence huit. Cette dernière se manifeste notamment dans l'anion Mo $(CN)_8^{-4}$ dont il n'avait pas été possible à ce jour d'écrire les orbitales hybrides ni d'interpréter les propriétés en termes de la chimie théorique.

Signalons enfin qu'en vue de déterminer la condition et le domaine de validité du concept d'hybridation, nous avons établi *in abstracto* — grâce à la théorie des groupes — la relation qui exprime la dépendance entre orbitales hybrides de Pauling et orbitales moléculaires délocalisées de Mulliken : cette relation précise une règle fondamentale énoncée par Coulson.

On remarquera que le *leitmotiv* de ce mémoire est donc formé par la contribution apportée par la théorie des groupes à la résolution de problèmes posés par la chimie. Parmi ceux-ci, nous avons choisi, d'une part, à titre d'exemple, l'hexaphénylbenzène dont nous recherchons la structure et les propriétés chimiques, et d'autre part, la théorie de l'hybridation à propos de laquelle notre étude entreprend à la fois de faire la théorie des valences cinq et huit, et d'examiner la validité du postulat de Pauling, par confrontation de nos résultats théoriques avec les informations correspondantes de l'expérience.

CHAPITRE I

GROUPES DE SYMÉTRIE ET RÉDUCTION DE LEURS REPRÉSENTATIONS

La technique de Garnir [1] pour la réduction des représentations linéaires des groupes à la forme canonique, n'est pas classique. Son emploi, dans notre étude, nécessite certaines données — les représentations irréductibles des groupes de symétrie, par exemple — qu'on ne trouve pas dans la littérature.

Avec quelques rappels de notions de base de la théorie des groupes, suivis de développements relatifs au calcul des coordonnées symétriques, nous avons rassemblé — en leur adjoignant de nombreux commentaires — tous les matériaux nécessaires pour les applications de la théorie des groupes aux problèmes posés par la chimie théorique.

1. — DÉFINITIONS

Groupe.

Un groupe est un ensemble d'êtres mathématiques (éléments) qui jouit des propriétés suivantes :

a) Il existe un processus dit « de multiplication » qui permet de faire correspondre à tout couple arbitraire d'éléments A_j et A_k, pris dans un certain ordre, un troisième élément A_l appartenant à l'ensemble.
On traduit cette multiplication par la relation $A_j A_k = A_l$, où, par convention, A_k est appelé premier facteur et A_j, second facteur.

b) La multiplication est associative :

$$A_j A_k A_l = A_j (A_k A_l) = (A_j A_k) A_l.$$

En général la multiplication n'est pas commutative, sinon le groupe est dit « abélien ».

c) Il existe dans l'ensemble un élément unité E tel que $E A_i = A_i E = A_i$, quel que soit l'élément A_i de l'ensemble.

d) Chaque élément A possède un inverse X qui est lui-même un élément de l'ensemble :

$$X = A^{-1}, \quad X A = E.$$

Table de multiplication.

Avec les produits de tous les éléments du groupe, pris deux à deux, on peut constituer une table à double entrée, appelée table de multiplication du groupe.

On trouve ci-après, à titre d'exemple, la table de multiplication d'un groupe à six éléments E, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6. On peut lire notamment les résultats suivants :

$$A_4 A_2 = A_5 ; A_2 A_4 = A_6 ; A_2 A_3 = E, A_2 = A_3^{-1}.$$

	E	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
E	E	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
A_2	A_2	A_3	E	A_5	A_6	A_4
A_3	A_3	E	A_2	A_6	A_4	A_5
A_4	A_4	A_6	A_5	E	A_3	A_2
A_5	A_5	A_4	A_6	A_2	E	A_3
A_6	A_6	A_5	A_4	A_3	A_2	E

Un *sous-groupe* est un ensemble d'éléments d'un groupe formant eux-mêmes un groupe.

On constate à la lecture de la table de multiplication précédente que les éléments E, A_2, A_3 forment un sous-groupe du groupe E, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6.

La *classe* d'un élément A du groupe est l'ensemble des transformés de cet élément par les éléments du groupe, pris successivement ; on appelle transformé d'un élément A par B, le nouvel élément BAB^{-1}.

Les classes étant disjointes, on divise les tables de groupe en classes.

Réaliser un groupe, c'est représenter ses éléments (abstraits) par des êtres mathématiques concrets (opérations de symétrie, permutations, matrices...).

La *représentation* est la réalisation d'un groupe par des matrices.

Deux représentations sont *équivalentes* lorsqu'on peut passer des matrices de l'une aux matrices correspondantes de l'autre par une même transformation par S.

Une représentation est *réduite* lorsque chacune de ses matrices possède la même forme composée diagonale ; cela revient à dire que les gradins diagonaux correspondants sont alors de même dimension.

Une représentation est *réductible* si elle est équivalente à une représentation réduite.

Une représentation est *irréductible* si elle n'est équivalente à aucune représentation réduite.

Une représentation est *complètement réduite* si les gradins diagonaux correspondants ne forment que des représentations irréductibles.

On appelle *caractère* d'un élément dans une représentation, la trace de la matrice qui représente cet élément dans la représentation en vue.

Tous les éléments d'une même classe ont même caractère dans une même représentation ; par extension, on pourra donc parler du caractère d'une classe.

Les caractères servent essentiellement à énoncer un critère d'équivalence de deux représentations, un critère d'irréductibilité, et à analyser une représentation.

L'analyse d'une représentation σ consiste à déterminer — sans effectuer la réduction — la nature et la multiplicité n_J des représentations irréductibles D^J (J = 1, ..., C) contenues dans σ.

La théorie des caractères indique que

$$n_J = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^{c} h_i \chi_i \chi_i^{J*}. \qquad (1)$$

Dans cette formule,

g désigne le nombre d'éléments du groupe,

h_i, le nombre d'éléments de la i^{me} classe,

χ_i, le caractère des matrices de la i^{me} classe de σ,

χ_i^J, le caractère des matrices de la i^{me} classe de la représentation irréductible D^J.

2. — RÉDUCTION DES REPRÉSENTATIONS A LA FORME CANONIQUE

La réduction à la forme canonique joue un rôle important en chimie théorique ; le centre d'intérêt réside dans la forme réduite même ou dans la matrice qui effectue cette transformation.

Soient $\sigma_1, \ldots, \sigma_g$

les matrices d'une représentation réductible σ de dimension r d'un groupe G, à g éléments.

Soient $D_1^J, \ldots, D_g^J$ (2)

les matrices correspondantes de la représentation irréductible D^J de dimension r_J. J varie de 1 à C.

Il existe une matrice A, non singulière, telle que

$$\Sigma_i = A\, \sigma_i\, A^{-1} \qquad (3)$$

prenne la forme canonique [1]

$$\Sigma_i = \sum_{J=1}^{c} E_{n_J} \times D_i^J \qquad (i = 1, \ldots, g). \qquad (4)$$

Dans cette relation $\cdot\Sigma$ désigne la somme directe, E_{n_J} la matrice unité de dimension n_J et la croix de Saint-André indique une multiplication au sens de KRONECKER. Σ_i est une matrice à gradins ; chaque gradin est une des matrices D_i^J (J = 1, ..., C). Le gradin D^J est répété n_J fois.

Soit L une matrice de dimension r qui commute avec toutes les matrices Σ_i :

$$L\ \Sigma_i = \Sigma_i\ L \qquad (i = 1,...,g)\ ; \tag{5}$$

L aura la forme

$$L = \cdot\Sigma\ A_{n_J} \times E_{r_J} \tag{6}$$

La matrice L est dite « contre-canonique » (1).

Trois multiplications au sens de KRONECKER sont illustrées ci-après aux figures 1, 2 et 3.

La matrice (*) à gradins de la figure 3 possède la forme canonique ; la matrice correspondante de la figure 2 est écrite sous la forme contre-canonique.

$$\begin{Bmatrix} 1 & . & . \\ . & 1 & . \\ . & . & 1 \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} a & b \\ c & d \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a & b & . & . & . & . \\ c & d & . & . & . & . \\ . & . & a & b & . & . \\ . & . & c & d & . & . \\ . & . & . & . & a & b \\ . & . & . & . & c & d \end{Bmatrix} \tag{7}$$

$n = 3, \quad r = 2$

FIG. 1

$$\begin{Bmatrix} a & b \\ c & d \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} 1 & . & . \\ . & 1 & . \\ . & . & 1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & a \\ c & . & . \\ . & c & . \\ . & . & c \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} b & . & . \\ . & b & . \\ . & . & b \\ d & . & . \\ . & d & . \\ . & . & d \end{Bmatrix} \tag{8}$$

$r = 2, \quad n = 3$

FIG. 2

$$\begin{Bmatrix} 1 & . \\ . & 1 \end{Bmatrix} \times \begin{Bmatrix} e & f & g \\ h & i & j \\ k & s & r \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} e & f & g & . & . & . \\ h & i & j & . & . & . \\ k & s & r & . & . & . \\ . & . & . & e & f & g \\ . & . & . & h & i & j \\ . & . & . & k & s & r \end{Bmatrix} \tag{9}$$

$n = 2 \quad r = 3$

FIG. 3

(*) Les matrices sont désignées dans ce mémoire par le signe distinctif $\{\ \}$.

3. — COORDONNÉES SYMÉTRIQUES

Définition [1]

Un système de coordonnées symétriques relatif à la représentation σ, est un système, $p_1, ..., p_r$ de formes linéaires indépendantes des variables $x_1, ..., x_r$ telles que

$$\vec{p'} = \Sigma_i \vec{p} \ , \ \vec{p} = (p_1, ..., p_r) \tag{10}$$

lorsque

$$\vec{x'} = \sigma_i \vec{x} \ , \ \vec{x} = (x_1, ..., x_r), \ (i = 1, ..., g). \tag{11}$$

σ_i et Σ_i ont été introduites aux relations (1) et (4).

Corollaires

a) Si on a $\Sigma_i = A\sigma_i A^{-1}$, $(i = 1, ..., g)$,

les composantes de $\vec{p} = A\vec{x}$ déterminent un système de coordonnées symétriques relatif à σ.

En effet, on a d'après (11) et (3)

$$\vec{p'} = A\sigma_i \vec{x} = A\sigma_i A^{-1} A\vec{x} = \Sigma_i A\vec{x} = \Sigma_i \vec{p}.$$

b) Si $\vec{p}$ est un système de coordonnées symétriques relatif à σ, la matrice A, telle que $\vec{p} = A\vec{x}$, transforme chaque σ_i à la forme canonique Σ_i.

En effet,

si $\vec{p} = A\vec{x}$, on a $\vec{p'} = A\sigma_i\vec{x} = \Sigma_i\vec{p} = \Sigma_i A\vec{x}$;

d'où $A\sigma_i\vec{x} = \Sigma_i A, \vec{x}$ d'où $\Sigma_i = A\sigma_i A^{-1}$.

Réduire une représentation σ à la forme canonique revient donc à déterminer d'abord un système de coordonnées symétriques.

Ordonnance de $\vec{p}$

Groupons dans (10) les composantes de $\vec{p}$ en sous-vecteurs relatifs à chaque gradin D^J ($J = 1, ..., C$) de la forme canonique Σ_i : on parlera du « sous-vecteur canonique du type D^J » ; il possède r_J composantes — puisque la dimension de D_i^J est r_J — et il y en a n_J, si le gradin D_i^J est répété n_J fois. Les

composantes de même indice dans chacun de ces n_J sous-vecteurs sont dites « *associées* ». Il y a r_J ensembles de n_J coordonnées symétriques associées à la représentation D^J.

Construction de $\vec{p}$

On construit $\vec{p}$ en superposant dans un certain ordre — celui des D^J dans le groupe — les n_J, sous-vecteurs canoniques du type D^J. (J = 1, ..., C).

On est donc ramené à construire les sous-vecteurs canoniques. Formons les expressions linéaires

$$\sum_{i=1}^{g} (D_i^J)_{k1} \; \sigma \; x_m \quad ; \quad \text{et} \quad \begin{matrix} m = 1, \ldots, r \text{ d'après (10)} \\ k = 1, \ldots, r_J \text{ d'après (2).} \end{matrix} \tag{12}$$

Pour chaque valeur de m, on écrit r_J relations du type (12) constituant un vecteur à r_J composantes.

Parmi les r vecteurs obtenus en faisant varier m, n_J seulement sont linéairement indépendants et constituent n_J sous-vecteurs canoniques relatifs à la représentation D^J. Leur superposition engendre $\vec{p}$.

Comme il est requis par la physique et la chimie d'effectuer des transformations unitaires, les matrices dont nous ferons usage en théorie des groupes seront toujours unitaires ; l'expression (12) peut donc s'écrire :

$$\sum_{i=1}^{g} (D_i^J)^*_{1k} \; \sigma_i \; x_m . \tag{13}$$

D'après le corollaire b du paragraphe 3, on calcule A qui ramène σ à la forme canonique, par la relation

$$\vec{p} = A \, \vec{x} . \tag{14}$$

Orthogonalité des coordonnées symétriques

Deux vecteurs-ligne de A, construits à partir de coordonnées symétriques appartenant à des représentations différentes, sont orthogonaux.

Deux vecteurs-ligne de A, construits à partir de coordonnées symétriques non associées appartenant à la même représentation, sont orthogonaux.

Deux vecteurs-ligne de A, construits à partir de coordononées symétriques associées appartenant à la même représentation, ne sont pas, en général, orthogonaux.

En résumé, seuls les vecteurs-ligne de A, construits à partir de coordonnées symétriques associées, peuvent présenter des défauts d'orthogonalité.

On corrigera ces défauts par le procédé d'orthogonalisation de Schmidt.

Soient, par exemple, s vecteurs associés p_1, ..., p_s linéairement indépendants, non nécessairement orthogonaux deux à deux et de longueur quelconque.

A l'aide du premier vecteur p_1 de longueur

$$a_1^2 = (p_1,\ p_1), \tag{15}$$

nous formons le vecteur unitaire Π_1, tel que

$$\Pi_1 = \frac{1}{a_1}\, p_1 . \tag{16}$$

Une combinaison

$$p_2 - \lambda\, \Pi_1 \tag{17}$$

représentera le second vecteur ; λ sera déterminé par la condition d'orthogonalité avec Π_1 :

$$(\Pi_1,\ p_2 - \lambda\, \Pi_1) = (\Pi_1,\ p_2) - \lambda\, (\Pi_1,\ \Pi_1) = 0, \tag{18}$$

d'où, à l'aide de (16), on tire

$$\lambda_1 = (\Pi_1,\ p_2) . \tag{19}$$

La longueur de ce vecteur s'écrit

$$a_2^2 = |\, p_2 - \lambda\, \Pi_1 \,|^2 . \tag{20}$$

Le vecteur unitaire orthogonal à p_2 s'écrit

$$\Pi_2 = \frac{1}{a_2}\, (p_2 - \lambda\, \Pi_1). \tag{21}$$

Le troisième vecteur Π_3 s'obtiendra, à partir de p_3, par une voie similaire en considérant la combinaison

$$p_3 - \mu_1 \Pi_1 - \mu_2 \Pi_2 . \tag{22}$$

Les coefficients μ_1 et μ_2 seront calculés par les relations d'orthogonalité avec Π_1 et avec Π_2, on aura

$$\mu_1 = (\Pi_1,\ p_3),\quad \mu_2 = (\Pi_2,\ p_3), \tag{23}$$

$$\Pi_3 = \frac{1}{a_3}\, (\Pi_3 - \mu_1 \Pi_1 - \mu_2 \Pi_2). \tag{24}$$

En continuant de proche en proche, on obtient les s vecteurs orthonormés Π_1, ..., Π_s.

La matrice Λ_u, qui ramène à la forme canonique, s'écrit donc

$$\Lambda_u = L_u\, \Lambda\ ;\ L_u = \cdot\Sigma\, S_J \times E_{r_J}, \tag{25}$$

S_J étant la matrice des coefficients des vecteurs Π_i (i = 1, ..., s) ; en fait $s = n_J$, puisqu'il existe n_J coordonnées symétriques associées du type D^J (page 14), et il y a r_J ensembles de ces n_J coordonnées associées.

Conclusion

En résumé, pour réduire une représentation σ à la forme canonique, il faut procéder de la manière suivante :

a) déterminer par la formule (1) la nature D^J et la multiplicité n_J des représentations irréductibles D^J ($J = 1, ..., C$) contenues dans σ.

b) déterminer un système de coordonnées symétriques $\vec{p}$ relatif à σ ; à cette fin, guidé par (13), on tiendra compte des précisions et des recommandations énumérées ci-après.

a) Chaque variable x_j ($j = 1, ..., r$) de (11) se transforme par les g opérations de symétrie ($i = 1, ..., g$) du groupe, selon les matrices σ_i en les g variables successives $x'_{j,\,i}$ ($i = 1, ..., g$) ; ces dernières forment un vecteur $\vec{x}'_{j,\,i}$.

b) Le vecteur $(\vec{D}^J_i)_{ik}$ est obtenu en faisant varier i de 1 à g. La composante d'ordre i de ce vecteur est l'élément 1k de la matrice correspondant à l'élément i dans la représentation irréductible D^J du groupe. On lit ces composantes dans les tables de groupe au paragraphe 4.

c) Le produit scalaire des deux vecteurs $\vec{x}'_{j,\,i}$ et $(\vec{D}^J_i)_{1k}$ définit une coordonnée symétrique de la représentation D^J. Si la dimension de D^J est r_J, on obtiendra r_J coordonnées symétriques du même type en faisant varier respectivement k dans $(D^J_i)_{1k}$ de 1 à r_J. Prises dans l'ordre de 1 à r_J, ces coordonnées symétriques forment les composantes d'un sous-vecteur canonique du type D^J.

d) On utilise un certain nombre de x_j, en vue de constituer les n_J sous-vecteurs canoniques linéairement indépendants de la représentation D_J, requis par l'analyse de la représentation D^J.

e) On procédera, comme il vient d'être dit, pour les autres représentations D^J ($J = 1, ..., C$) qui apparaissent dans l'analyse.

f) En adoptant l'ordre selon lequel les représentations apparaissent dans le groupe primitif, pour disposer les sous-vecteurs canoniques, on constitue de la sorte le vecteur $\vec{p}$ qui permet d'écrire, selon (14), la matrice A, qu'on soumet ensuite à orthogonalisation et à normalisation par le procédé de Schmidt décrit, pour obtenir enfin la matrice A_u qui ramène σ à la forme canonique (4).

4. — REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES DES GROUPES DISCRETS DE ROTATION

Ainsi que l'indique la formule (13), la détermination des coordonnées symétriques, en usage en chimie ou en physique, suppose connues les formes orthogonales des représentations irréductibles des groupes. Ces dernières, déterminables par la théorie de GARNIR (2), sont inédites.

Nous devons à l'extrême amabilité du Professeur GARNIR d'avoir pu disposer des groupes qu'il a lui-même déterminés ; comme ils sont indispensables à la compréhension de ce mémoire, nous les avons publiés avec l'autorisation de leur auteur, en leur adjoignant ceux que notre étude nous a amené à établir (C_{5v}, D_{nd}, D_{∞}).

En raison des nécessités de notre travail, nous avons eu le souci d'introduire un système homogène de notation pour désigner les représentations, suppléant par là, du même coup, une profonde carence dans la littérature des caractères de groupes. Moyennant cette disposition, toute confusion du type signalé par MULLIKEN (3) devient impossible, les calculs pour la détermination des représentations irréductibles sont considérablement simplifiés, et de larges synthèses peuvent être réalisées à propos des applications de la théorie des groupes à la physique ou à la chimie.

Nous montrerons au chapitre IV les avantages considérables de cette règle que nous avons adoptée.

Sous cet aspect, ce paragraphe et le troisième du chapitre IV pourvoient, pour une part, à une synthèse dont un début de réalisation a déjà été publié ailleurs (4).

Nous distinguons deux catégories de groupes : les groupes fondamentaux et les groupes dérivés qui sont obtenus comme produits directs de certains groupes fondamentaux. Lorsque deux groupes sont isomorphes, nous adoptons les mêmes dénominations pour leurs représentations respectives, sauf pour C_s et C_i.

Les représentations de dimensions un, deux, trois, sont respectivement désignées par les symboles génériques I_k, II_k, III_k. La correspondance avec les notations en usage en spectroscopie est, en général, la suivante :

I_1	I_2	I_3	I_4	II_k	III_j
A_1	A_2	B_1	B_2	E_k	F_j.

Pour plus de précision, nous renvoyons aux groupes mêmes et à la note de la page 23.

Groupes fondamentaux

GROUPES C_s, C_i.

ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE

σ_h : plan de symétrie pour C_s.
I : centre de symétrie pour C_i.

C_s	C_i	E	σ_h
A'	A_g	1	1
A''	A_u	1	−1

OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE

E : identité.
σ_h : réflexion sur σ_h.
I : inversion par rapport à I.

GROUPES CYCLIQUES C_n (tableau 1).

ÉLÉMENT DE SYMÉTRIE

Un axe « n » aire.

OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE.

E : identité

C_k : rotation d'angle $k\varphi$, $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ (k = 1, ..., n-1) autour de l'axe n -aire.

Toutes ces rotations sont effectuées dans le même sens.

TABLE DE MULTIPLICATION ET CLASSES.

$C_i\, C_k = C_{i+k}$, les indices étant pris à un multiple de n près.
n classes C_k (k = 0,1, ..., n-1).

REPRÉSENTATIONS.

Introduisons la représentation à une dimension σ_m :

$$C_k = e^{k\theta},\ \theta = \frac{m}{n}\, 2\pi i = m\varphi i.$$

On aura pour les représentations irréductibles :

$$\begin{cases} I_1 = \sigma_o \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ I_n = \sigma_{n-1} \end{cases}$$

GROUPES DIÉDRAUX D_n (tableaux 2, 3, 4, 5, 6, 7 ; figures 5, 6, 7, 8).

ÉLÉMENTS DE SYMÉTRIE.

Un axe n -aire.

n axes binaires, s'appuyant sur l'axe n -aire dans un plan perpendiculaire à ce dernier. Ils font entre eux des angles égaux.

Ces derniers éléments sont numérotés symétriquement

..., S_{-3}, S_{-2}, S_{-1}, S_0, S_1, S_2, S_3, ...

à partir d'un quelconque d'entre eux, et dans l'ordre où ils se succèdent. Nous choisissons l'ordre 0, 1, 2, 3, ... comme sens positif de rotation autour de l'axe n -aire.

Opérations de symétrie :

E : identité

C_k : les rotations de $k\varphi$, $\varphi = \frac{2\pi}{n}$, autour de l'axe n -aire.

S_i : la rotation de π autour de l'axe binaire S_i, ($i = 0, \pm 1, \pm 2, ...$).

Table de multiplication et classes.

Table de multiplication.

	C_k	S_l
C_m	C_{m+k}	S_{l-m}
S_n	S_{n+k}	C_{l-n}

Les indices sont pris à un multiple de n près.

Classes

a) E

b) Chaque couple $C^1_{\pm k}$
Si n pair : $C_{\frac{n}{2}} = C_{-\frac{n}{2}}$

c) *α*) n impair : tous les S (classe S).
β) n pair : tous les S d'indice pair (classe S_p)
tous les S d'indice impair (classe S_{imp}).

Représentations.

Introduisons la représentation auxiliaire σ_m à deux dimensions.

$$C_k = \begin{pmatrix} \cos k\theta & \sin k\theta \\ -\sin k\theta & \cos k\theta \end{pmatrix} \quad S_k = \begin{pmatrix} \cos k\theta & \sin k\theta \\ \sin k\theta & -\cos k\theta \end{pmatrix}$$

avec $\theta = 2\pi i \frac{m}{n}$

Dans ces conditions les représentations irréductibles de D_n sont :

I_1 et $I_2 = \sigma_0$ (automatiquement réduite).

$II_1 = \sigma_1$, $II_2 = \sigma_2$, ..., $II_{n-1} = \sigma_{\frac{n-1}{2}}$

I_3 et $I_4 = \sigma_{\frac{n}{2}}$, si n est pair seulement (automatiquement réduite).

GROUPES C_{nv} (Tableaux 2, 3, 4, 5, 6, 7).

Ils sont isomorphes de D_n.

Les éléments de symétrie sont : un axe n -aire et n plans de symétrie ..., S_{-2}, S_{-1}, S_0, S_1, S_2,... contenant l'axe n -aire.

GROUPES D_{nd} (Tableaux 8, 9, 10).

Éléments de symétrie.

Un axe n -aire.

n axes binaires, s'appuyant sur l'axe n -aire dans un plan perpendiculaire à ce dernier. Ils font entre eux des angles égaux.

n plans (verticaux) de symétrie contenant l'axe n -aire et bissectant les angles formés par deux axes binaires successifs.

Opérations de symétrie.

Ce groupe est isomorphe de C_{2nv} dans lequel les axes de rotation C_k sont remplacés par des axes de rotation-réflexion C'_k : le plan de réflexion est celui des n axes binaires.

La classe des rotations de π autour des axes binaires $S_{\pm k}$ (k impair) est désignée par S_{imp}, tandis que la classe des réflexions sur les plans $S_{\pm k}$ (k pair) est désignée par S_p.

GROUPE TETRAEDRIQUE T (Tableau 11).

Éléments de symétrie.

Quatre axes ternaires Δ_i (i = 1, 2, 3, 4) partant de chaque sommet et aboutissant au centre de figure de la face opposée.

Trois axes binaires S_i (i = 1, 2, 3) joignant le milieu des arêtes opposées dans l'espace.

Tous ces éléments de symétrie sont concourants.

Leur disposition dans l'espace est représentée à la fig. 9. L'orientation des axes ternaires, indiquée dans cette même figure, fixe le sens positif de rotation autour de chacun d'eux.

Opérations de symétrie.

E : l'identité.

$\Delta_i^{\pm}$: rotation de $\pm \frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe ternaire Δ_i.

S_i : rotation de π autour de l'axe binaire S_i.

Table de Multiplication

Elle se lit dans celle du groupe Td.

GROUPE DU CUBE O (tableaux 12, 13).

Éléments de symétrie.

Trois axes quaternaires $\square_i$ (i = I, 2, 3) joignant les centres de figure des faces opposées.

Quatre axes ternaires Δ_i (i = I, 2, 3, 4) joignant les sommets opposés dans l'espace.

Ces éléments de symétrie sont tous concourants. Leur disposition dans l'espace et leur orientation sont indiquées à la fig. 10.

Opérations de symétrie.

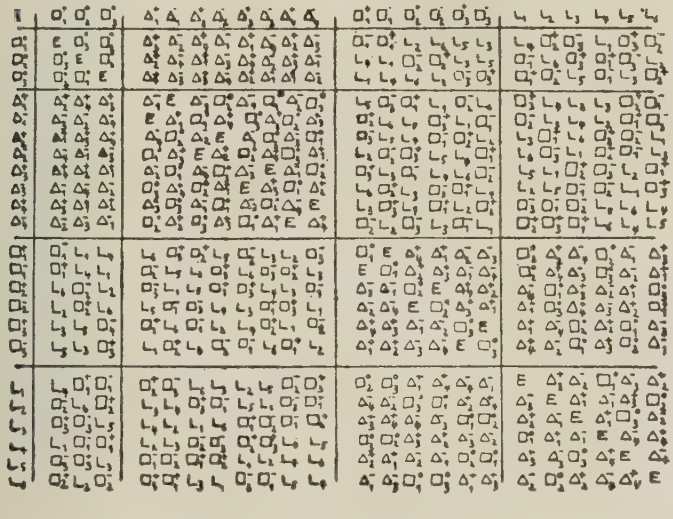
E : l'identité.

$\Delta_i^{\pm}$: rotation de $\pm \frac{2\pi}{3}$ autour de Δ_i.

$\square_i^{\pm,0}$ rotation de $\pm \frac{\pi}{2}, \pi$ autour de $\square_i$.

L_i : rotation de π autour de L_i.

Table de multiplication.



GROUPE Td. (tableaux, 12, 13).

Éléments de symétrie.

Quatre axes ternaires Δ_i (i = 1, 2, 3, 4) joignant chaque sommet au centre de figure de la face opposée.

Trois axes alternes quaternaires S_i (i = 1. 2, 3) joignant les milieux des arêtes opposées.

Six plans de symétrie σ_i (i = 1, ..., 6) passant par chaque arête et le milieu de l'arête opposée.

Ces éléments sont concourants.

Opérations de symétrie.

E : l'identité.

$\Delta_i^{\pm}$: rotation de $\pm \frac{2\pi}{3}$ autour de Δ_i

$S_i^{\pm,0}$: rotation alterne de $\pm \frac{\pi}{2}$ autour de S_i.

σ_i : symétrie par rapport au plan σ_i.

Ce groupe est isomorphe de O.

Groupes dérivés

Soit une opération de symétrie R qui n'appartient pas au groupe fondamental G, mais qui commute avec toutes les opérations de G. et telle que $R^2=E$.

Le groupe Γ, désigné par $\Gamma = G + GR$, est construit en reprenant, d'une part, les éléments de G et, d'autre part, ces mêmes éléments multipliés par R.

Pour ce qui nous concerne, $R = \sigma_h$ ou $R = I$.

Dans ces cas, à toute représentation J de G correspondront deux représentations de Γ : l'une étant obtenue en prenant la représentation J et en la complétant, pour les nouveaux éléments D_i^{Γ} (RC), (C = 1, ..., g), par les mêmes matrices respectives D_i^J (C), (C = 1, ..., g), (représentation symétrique par rapport à R) ; l'autre, en prenant la représentation J et en la complétant par les matrices respectives changées de signe (représentation antisymétrique).

GROUPE C_{nh}.

$$C_{nh} = C_n + C_n \sigma_h. \tag{26}$$

σ_h désigne la symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe n-aire. Si n est est pair, l'opération inversion $C_{\frac{n}{2}} . \sigma_h$ existe.

GROUPE D_{nh}.

$$D_{nh} = D_n + D_n \sigma_h . \tag{27}$$

σ_h désigne la symétrie par rapport au plan contenant les axes binaires. L'inversion existe pour n pair.

GROUPE $D_{\infty h}$.

$$D_{\infty h} = D_\infty + D_\infty \sigma_h . \tag{28}$$

GROUPE T_h.

$$T_h = T + TI. \tag{29}$$

I désigne la symétrie par rapport au centre de figure.

GROUPE O_h.

$$O_h = O + OI. \tag{30}$$

I désigne la symétrie par rapport au centre de figure.

NOTES

a) A chaque représentation du groupe G, on fait correspondre deux représentations dans Γ: l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport à R.

Nous tiendrons compte essentiellement de cette remarque.

Toutefois, en vue de garder le contact avec les notations [5] en cours en physique et en chimie, nous traduirons toujours nos règles dans ce système en cours, où par convention :

a dans les groupes possédant l'opération I, on réfère le caractère symétrique à I, même si le groupe est dérivé par σ_h.

b dans les groupes dérivés du même type σ_h, on définira le caractère symétrique par rapport à σ_h dans le cas où I n'existe pas dans le groupe dérivé.

b) Dans le groupe G, nous considérons les caractères $\chi(C_1)$ et $\chi(S_0)$ associés aux opérations respectives rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de O_z, rotation de 2π autour de S_0, comme critères d'identité pour les représentations de dimension un.

Ce système évite les confusions fréquemment signalées dans la littérature.

Le tableau suivant sert à l'identification de ces représentations (entre parenthèses les notations généralement utilisées).

	C_1	S_o
I_1 (A_1)	1	— 1
I_2 (A_2)	1	— 1
I_3 (B_1)	— 1	1
I_4 (B_2)	— 1	— 1

c) Transformation d'un vecteur par les opérations de symétrie des groupes. Les résultats d'analyse de la représentation induite en transformant le vecteur $\vec{V} = (x, y, z)$ par les opérations des groupes, se résument de la manière suivante.

	C_i	C_s	C_n	C_{nv}	D_n	D_{nd}	T	O	T_d
x, y, z (*)	I_u	I'	.	.	.	.	F	F_I	F_2
x + iy	.	.	I_2	II_I	II_I	II_I	.	.	.
x — iy	.	.	I_n						
z	.	I''	I_1	I_1	I_2	I_4	.	.	.

(*) l'axe des z coïncide avec l'axe n -aire, les axes x et y lui sont perpendiculaires.

	E	C_1	C_2	...	C_{n-1}
I_1	1	1	1	...	1
I_2	1	$e^{i\varphi}$	$e^{2i\varphi}$	...	$e^{(n-1)i\varphi}$
"	"	"	"		"
"	"	"	"		"
"	"	"	"		"
I_n	1	$e^{i\varphi(n-1)}$	$e^{2i\varphi(n-1)}$	...	$e^{(n-1)^2 i\varphi}$

TABLEAU 1.

D_2 . C_{2v}	E	C	S_0	S_1
I_1	(1)	(1)	(1)	(1)
I_2	(1)	(1)	(-1)	(-1)
I_3	(1)	(-1)	(1)	(-1)
I_4	(1)	(-1)	(-1)	(1)

TABLEAU 2.

FIG. 4

D_3 . C_{3v}	E	C_1	C_{-1}	S_0	S_1	S_{-1}
I_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
I_2	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)
II	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

TABLEAU 3.

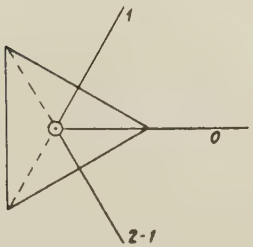


FIG. 5.

D_4C_4v	E	C_1	C_{-1}	C_2	S_0	S_1	S_{-1}	S_2
I_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
I_2	(1)	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	(−1)
I_3	(1)	(−1)	(−1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(1)
I_4	(1)	(−1)	(−1)	(1)	(−1)	(1)	(1)	(−1)
II	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 \\ -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 \\ 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 \\ 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 \\ -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$

TABLEAU 4.

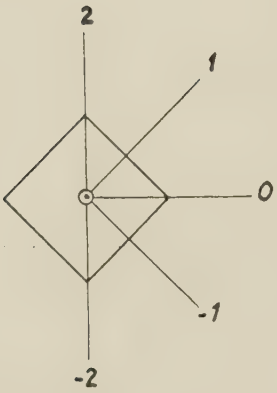


FIG. 6.

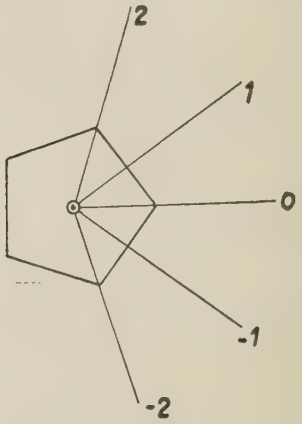


FIG. 7.

D_5C_5v	E	C_1	C_{-1}	C_2	C_{-2}	S_0	S_1	S_{-1}	S_2	S_{-2}
I_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
I_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
II_1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & \beta' \\ -\beta' & \alpha' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & -\beta' \\ \beta' & \alpha' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & -\alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ -\beta & -\alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & \beta' \\ \beta' & -\alpha' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & -\beta' \\ -\beta' & -\alpha' \end{pmatrix}$
II_2	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & \beta' \\ -\beta' & \alpha' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & -\beta' \\ \beta' & \alpha' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta & \alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & \beta' \\ \beta' & -\alpha' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha' & -\beta' \\ -\beta' & -\alpha' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta \\ -\beta & -\alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & -\alpha \end{pmatrix}$

$$\alpha = \frac{1}{4}(\sqrt{5}-1). \qquad \beta = \frac{1}{4}\sqrt{10+2\sqrt{5}}.$$

$$\alpha' = -\frac{1}{4}(\sqrt{5}+1). \qquad \beta' = \frac{1}{4}\sqrt{10-2\sqrt{5}}.$$

TABLEAU 5.

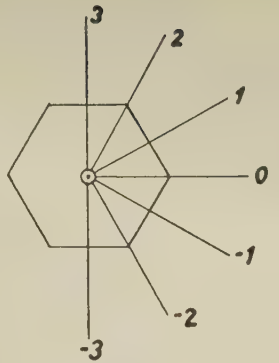


FIG. 8.

$D_6 C_{6v}$	E	C_1	C_{-1}	C_2	C_{-2}	C_3	S_0	S_1	S_{-1}	S_2	S_{-2}	S_3
I_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
I_2	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)
I_3	(1)	(-1)	(-1)	(1)	(1)	(-1)	(1)	(-1)	(-1)	(1)	(1)	(-1)
I_4	(1)	(-1)	(-1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(1)
II_1	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$
II_2	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$

TABLEAU 6.

$D_{\infty}, C_{\infty v}$	E	C_φ	$C_{-\varphi}$	$\cdots$	$C_{K\varphi}$	$C_{-K\varphi}$	$\cdots$	S_0	S_φ	$S_{-\varphi}$	$\cdots$	$S_{K\varphi}$	$S_{-K\varphi}$	$\cdots$
I_1	1	1	1	$\cdots$	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1	1	$\cdots$
I_2	1	1	1	$\cdots$	1	1	$\cdots$	-1	-1	-1	$\cdots$	-1	-1	$\cdots$
II	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}$	$\cdots$	$\begin{pmatrix} \cos\lambda & \sin\lambda \\ -\sin\lambda & \cos\lambda \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos\lambda & -\sin\lambda \\ \sin\lambda & \cos\lambda \end{pmatrix}$	$\cdots$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ \sin\varphi & -\cos\varphi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ -\sin\varphi & -\cos\varphi \end{pmatrix}$	$\cdots$	$\begin{pmatrix} \cos\lambda & \sin\lambda \\ \sin\lambda & -\cos\lambda \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos\lambda & -\sin\lambda \\ -\sin\lambda & -\cos\lambda \end{pmatrix}$	$\cdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\cdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\cdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\cdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\cdots$
II_s	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos s\varphi & \sin s\varphi \\ -\sin s\varphi & \cos s\varphi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos s\varphi & -\sin s\varphi \\ \sin s\varphi & \cos s\varphi \end{pmatrix}$	$\cdots$	$\begin{pmatrix} \cos s\lambda & \sin s\lambda \\ -\sin s\lambda & \cos s\lambda \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos s\lambda & -\sin s\lambda \\ \sin s\lambda & \cos s\lambda \end{pmatrix}$	$\cdots$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos s\varphi & \sin s\varphi \\ \sin s\varphi & -\cos s\varphi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos s\varphi & -\sin s\varphi \\ -\sin s\varphi & -\cos s\varphi \end{pmatrix}$	$\cdots$	$\begin{pmatrix} \cos s\lambda & -\sin s\lambda \\ -\sin s\lambda & -\cos s\lambda \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos s\lambda & -\sin s\lambda \\ -\sin s\lambda & -\cos s\lambda \end{pmatrix}$	$\cdots$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$	

$K\varphi = \lambda$

TABLEAU 7.

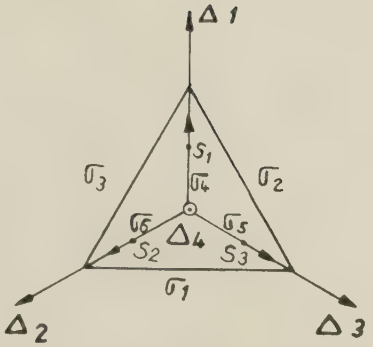


FIG. 9.

$D_{2d} \equiv V_d$	E	C_1'	C_{-1}'	C_2'	S_0	S_1	S_{-1}	S_2
I, A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
I_2 A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
I_3 B_1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
I_4 B_2	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
II E	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 \\ 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 \\ 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 \\ -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 \\ -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$

TABLEAU 8.

D_{3d}	E	C_1'	C_{-1}'	C_2'	C_{-2}'	$C_3' \equiv I$	S_0	S_1	S_{-1}	S_2	S_{-2}	S_3
I, A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
I_2 A_2	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
I_3 B_1	1	-1	-1	1	1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1
I_4 B_2	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
II_1 E_1	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$
II_2 E_2	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$

TABLEAU 9.

D_{4d}	E	C'_1	C'_{-1}	C'_2	C'_{-2}	C'_3	C'_{-3}	C'_4	S_0	S_1	S_{-1}	S_2	S_{-2}	S_3	S_{-3}	S_4
I_1 A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
I_2 A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1
I_3 B_1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1
I_4 B_2	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
II_1 E_1	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$
II_2 E_2	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$
II_3 E_3	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1\\-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}&-\frac{\sqrt2}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$

TABLEAU 10.

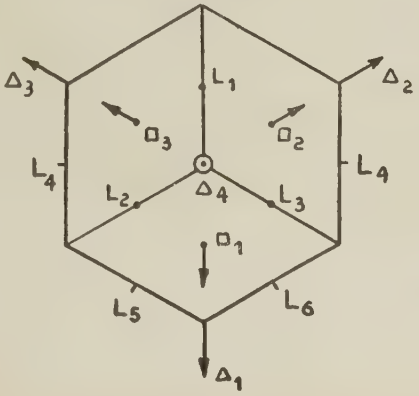


FIG. 10

		Classe S			Classe Δ^+				Classe Δ^-			
T	E	S_1	S_2	S_3	Δ^+_1	Δ^+_2	Δ^+_3	Δ^+_4	Δ^-_1	Δ^-_2	Δ^-_3	Δ^-_4
I A	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
II B_1	(1)	(1)	(1)	(1)	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$
B_2	(1)	(1)	(1)	(1)	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12-i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$	$(-\frac12+i\sqrt{\frac34})$
III F	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$

TABLEAU 11.

TABLEAU 12.

O,Td	I	Classe $\square^o$			Classe $\triangle_1^+$		Classe $\square_1^+$					
	I	$\square_1^{\parallel}$	$\square_2^o$	$\square_3^o$	$\triangle_1^+$	$\triangle_1^-$	$\square_1^+$	$\square_1^-$	$\square_2^+$	$\square_2^-$	$\square_3^+$	$\square_3^-$
I_1 A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
I_2 A_2	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	(−1)	(−1)	(−1)
II E	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
III_1 F_1	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$
III_2 F_2	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & -1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$

TABLEAU 13.

O,Td	Classe $\triangle^+$						Classe L					
	$\triangle_2^+$	$\triangle_2^-$	$\triangle_3^+$	$\triangle_3^-$	$\triangle_4^+$	$\triangle_4^-$	L_1	L_2	L_3	L_4	L_1	L_2
I, A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
I_2 A_2	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	(−1)	(−1)	(−1)
II E	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot \\ \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{4}} \\ \sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{3}{4}} \\ -\sqrt{\frac{3}{4}} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
III_1 F_1	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$
III_2 F_2	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & 1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$

CHAPITRE II

MÉTHODES DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE EN USAGE EN CHIMIE ET THÉORIE DES GROUPES

Dans ce chapitre, nous exposons, par le détail, à la lumière de la théorie des groupes, les grandes méthodes de la mécanique ondulatoire selon l'usage que nous en ferons en chimie dans les chapitres ultérieurs.

1. — OPÉRATEUR ET GRANDEUR OBSERVABLE

Soit une grandeur b appartenant à l'observation maxima M dont tous les ensembles de valeurs possibles définissent une base ([6]) d'états du système étudié. On associe à ces n états n vecteurs orthogonaux deux à deux.

Dans chacun de ces états Ψ_i, la grandeur b possède la valeur respective b_i. Les Ψ_i forment un système complet : c'est-à-dire que tout état Ψ du système, autre que chacun des Ψ_i, est combinaison linéaire des Ψ_i.

$$\Psi = \Sigma_i \, x_i \, \Psi_i . \tag{31}$$

En d'autres termes, c'est dans l'état Ψ de superposition des Ψ_i, qui n'appartient donc pas à la base définie par l'observation maxima M, qu'il faut mesurer la grandeur observable b ; on n'obtiendra comme résultat qu'une mesure moyenne de cette grandeur $<b>$: c'est le barycentre des différentes valeurs possibles b_i affectées d'un poids respectif p_i.

On a donc $<b> = \Sigma_i \, p_i \, b_i = \Sigma \, \bar{x}_i \, x_i \, b_i = (\Psi, B\,\Psi)$, (32)

si on pose $B\Psi = \Sigma \, b_i \, x_i \, \Psi_i$.

B est l'opérateur de la grandeur b compatible avec l'observation maxima M qui définit les états de base Ψ_i utilisés comme système de référence.

En particulier, l'action de B sur un état de la base définie par l'observation maxima M, entraine la relation évidente

$$B\Psi_i = b_i \, \Psi_i , \tag{33}$$

les Ψ_i et b_i étant les vecteurs propres et les valeurs propres de B.

Il arrive fréquemment que l'état étudié ne soit pas rapporté au système de référence constitué par les vecteurs propres Ψ_i. Dans un autre système, celui des

$$\Phi_k = \Sigma_i \, \alpha_{ik} \, \Psi_i \, ; \, \Psi_i = \Sigma_j \, \beta_{ji} \, \Phi_j),$$

on aura $$B\,\Phi_k = \Sigma_j\ b_{jk}\ \Phi_j\,, \tag{34}$$

avec $$b_{jk} = (\Phi_j,\ B\,\Phi_k) = \Sigma_i \beta_{ji}\ b_i\ \alpha_{ik}\,. \tag{35}$$

En effet, on a successivement

$$B\,\Phi_k = \Sigma_i\ b_i\ \alpha_{ik}\ \Psi_i = \Sigma_i\ b_i\ \alpha_{ik}\ \Sigma_j\ \beta_{ji}\ \Phi_j\,,$$

$$B\,\Phi_k = \Sigma_j\ \Phi_j\ \Sigma_i\ b_i\ \alpha_{ik}\ \beta_{ji}\,;$$

la dernière relation ayant la forme annoncée (34).

La matrice B_Φ, définie par ses termes b_{jk}, est dite matrice associée à l'opérateur B dans le système Φ. Exprimons l'action de B sur un vecteur Ψ quelconque dans le système des Φ_k, tel que

$$\Psi = \Sigma_k\ y_k\ \Phi_k\,. \tag{36}$$

Il vient, à l'aide de (34),

$$B\Psi = \Sigma_k\ y_k\ B\,\Phi_k = \Sigma_k\ \Sigma_j\ y_k\ b_{jk}\ \Phi_j = \Sigma_j\ \Phi_j\ \Sigma_k\ b_{jk}\ y_k$$

et, en posant

$$y'_j = \Sigma_k\ b_{jk}\ y_k\,, \tag{37}$$

on a

$$B\Psi = \Sigma_j\ y'_j\ \Phi_j\,. \tag{38}$$

Dans ce cas, où B est appliqué a un vecteur quelconque Ψ de composante y_k selon Φ_k, la grandeur associée b peut ne pas être contenue dans l'observation maxima M qui définit les Φ_k.

Si la grandeur b appartient à cette observation maxima M, la matrice B_Φ est diagonale : en effet, d'après la relation (33), on a $B\,\Phi_i = b_i\,\Phi_i$, et, en observant que les Φ_i sont orthogonaux, on peut écrire, grâce à (34),

$$b_{jk} = b_j\ \delta_{jk}\,. \tag{40}$$

On démontre encore que les opérateurs attachés aux systèmes physiques et chimiques sont hermitiens.

Conclusion. Aux deux notions expérimentales essentielles de grandeur (b) et d'état (Ψ) d'un système, est associé un opérateur B tel que

$$B\Psi = b\Psi \tag{41}$$

soit l'équation qui traduise adéquatement les faits d'expérience.

L'opérateur B a un sens intrinsèque : son action sur un vecteur Ψ quelconque dans un système de référence Φ est explicitée par la matrice B_Φ définie par les relations (35) et (38).

C'est à propos de cette observation que s'ébauche le rôle que doit jouer la théorie des groupes en chimie. Nous allons le préciser.

2. — INTRODUCTION DE LA THÉORIE DES GROUPES

Soit un phénomène physique ou chimique qui se ramène à l'étude de l'équation

$$B\vec{\Psi} = b\vec{\Psi} \text{ (*)}. \tag{41}$$

Si on désigne par E la matrice unité, on a successivement

$$(B - bE)\,\vec{\Psi} = 0, \tag{42}$$

$$B - bE = 0. \tag{43}$$

La matrice B_θ qui explicite l'action de l'opérateur B est généralement exprimée au départ dans un système θ arbitrairement choisi en vue d'exprimer commodément les données élémentaires du problème à résoudre. Par des considérations de symétrie, on achemine ensuite le système θ vers le système propre Ψ au moyen de transformations dont la nature et les propriétés sont définies par la théorie des groupes.

Puisque l'opérateur hermitien B a un sens intrinsèque, il doit être invariant lors des opérations de symétrie qu'admet le système étudié ; ces opérations forment un groupe G.

Le vecteur $\vec{\Psi}$ (*) attaché au système est considéré comme étant transformé linéairement par les opérations de symétrie R_i du groupe G, ce qui entraîne que les matrices σ_i exprimant ces transformations linéaires de $\vec{\Psi}$, prises pour chaque opération R_i, déterminent une représentation σ du groupe G.

Corollaire de l'invariance du système physique ou chimique pour les opérations de symétrie : l'opérateur matriciel B commute avec toutes les matrices σ_i de la représentation précédente σ.

Si σ_i est une de ces matrices, on a

$$\vec{\Psi}' = \sigma_i\,\vec{\Psi}. \tag{44}$$

La relation (41) devient

$$B\,\sigma_i\,\vec{\Psi} = b_i\,\sigma_i\,\vec{\Psi}. \tag{45}$$

(*) On note ici les vecteurs par une flèche, afin d'éviter toute confusion avec les notations réservées aux matrices.

On déduit de (45) les deux relations suivantes :

$$B = \sigma_i^{-1} B \sigma_i, \tag{46}$$

$$\sigma_i B = B \sigma_i . \tag{74}$$

La relation (47) établit bien la commutation annoncée.

Soient σ_1, ..., σ_g les matrices de la représentation σ, et D^J_1, ..., D^J_g, les matrices correspondantes dans la représentation irréductible D^J.

Nous avons vu (3), (4) qu'il est possible de calculer une matrice A telle que les transformées des σ_i ($i = 1, ..., g$) par A aient la forme canonique Σ_i ; c'est-à-dire que :

$$\Sigma_i = A \sigma_i A^{-1} , \tag{3}$$

$$\Sigma_i = \overset{c}{\underset{J=1}{\cdot\Sigma}} E_{n_J} \times D^J_i , (i = 1, ..., g). \tag{4}$$

La technique de cette transformation a été décrite en détail aux paragraphes 2 et 3, du chapitre premier.

La relation (47) permet d'écrire, grâce à (3) et (4),

$$A \sigma_i (A^{-1}A) B A^{-1} = A B (A^{-1}A) \sigma_i A^{-1}, \tag{48}$$

$$\Sigma_i L_B = L_B \Sigma_i . \tag{49}$$

Par conséquent, si les matrices σ_i commutent avec B (47), et si les transformées Σ_i de σ_i par A ont la forme canonique (4), la transformée L_B de B par A,

$$L_B = A B A^{-1}, \tag{50}$$

possède la forme contre-canonique (6)

$$L_B = \overset{c}{\underset{J=1}{\cdot\Sigma}} A_{n_J} \times E_{r_J} . \tag{6}$$

On peut s'arranger — en écrivant A sous une forme que nous préciserons plus loin — en sorte que L_B possède la forme canonique : c'est Σ_i, dans ce cas, qui est contre-canonique.

La réduction ultérieure de chaque gradin à la forme diagonale est facile ; Σ_B est alors transformée en bloc sous cette forme diagonale à partir de la forme canonique, grâce à une matrice Π, telle que :

$$\Pi A B A^{-1} \Pi^{-1} = \Omega B \Omega^{-1} = \text{diag} (b_1, ..., b_n) . \tag{51}$$

Les valeurs b_i ($i = 1, ..., n$) sont les valeurs propres recherchées de l'opérateur B selon (11) ; les $\overrightarrow{\Psi_i}$ correspondants sont les vecteurs propres décrivant les états de base dans lesquels on mesure les b_i.

Concluons en observant qu'un choix judicieux du système de référence, en l'occurrence $\vec{\Psi}'$ tel que

$$\vec{\Psi}' = \Lambda \vec{\Psi}, \tag{52}$$

permet d'écrire la matrice $B_{\Psi'}$, associée à l'opérateur B (35), sous une forme accessible au calcul.

Le système physique est étudié de la sorte dans un répère de coordonnées symétriques maximales de GARNIR. Les transformations par Λ sont unitaires ; cette propriété est indispensable pour conserver la longueur d'un vecteur assujetti à ces transformations. Ces coordonnées symétriques sont plus générales que celles de BRESTER (7) qui ne font intervenir qu'une partie de la symétrie référée à un sous-groupe abélien (8) du groupe que possède le système physique étudié. Elles sont définies rigoureusement et leur détermination, selon la voie qui a été précisée, est unique. Ce n'est pas le seul avantage qu'elles aient sur les coordonnées de Brester : en plus, elles jouissent du privilège d'être les seules à pouvoir s'appliquer à l'étude des systèmes qui font intervenir des représentations irréductibles de dimension supérieure à deux. Des coordonnées du type $\vec{\Psi}''$, définies par

$$\vec{\Psi}'' = \Pi \Lambda \vec{\Psi} = \Omega \vec{\Psi} = \Pi \vec{\Psi}', \tag{53}$$

sont appelées « coordonnées normales » en théorie des vibrations ; on pourrait les appeler, eu égard à (51) « coordonnées propres » de l'opérateur B. Dans ce repère, la matrice $B_{\Psi''}$, associée à l'opérateur B, est diagonale et ses éléments sont les valeurs propres de B recherchées.

Nous avons ainsi introduit un système de coordonnées symétriques dans lequel un opérateur matriciel prend une forme particulièrement simple et bien adaptée — comme nous allons le voir — à l'étude de la chimie quantique.

3. — MÉTHODES D'APPROXIMATION

La plupart du temps, en chimie, on considère l'opérateur hamiltonien H dont les valeurs propres W sont les énergies. Dans ce cas, les calculs, pour une résolution rigoureuse, sont souvent inextricables, et on recourt à certaines approximations dont les principales sont la méthode de variation et la méthode des perturbations.

Il importe de voir comment la théorie des groupes simplifie ces méthodes, que nous transcrivons dans le langage matriciel mieux adapté à notre propos.

Méthode de variation

Soit à résoudre $H\Psi = W\Psi$. (54)

On substitue à la fonction Ψ rigoureuse, une autre fonction Φ qui constitue une base d'approche de Ψ selon un concept de Ritz (9), et appliqué par Eckhart (10) à la mécanique ondulatoire. Ainsi, on substitue aux états de base propres Ψ_i, solutions rigoureuses de (54), des états de base conventionnels φ_i linéairement indépendants dont la signification s'adapte facilement à l'idée qu'on a du phénomène. On utilisera ici une fonction d'onde Φ, combinaison linéaire des φ_i, fonction qu'on rendra aussi équivalente (quant à W) que possible de la solution rigoureuse Ψ de H, en choisissant d'une manière adéquate les composantes de ce nouveau vecteur Φ dans l'état de base conventionnel des φ_i.

A cet effet, on adopte donc la fonction de variation linéaire

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} C_i \varphi_i , \tag{55}$$

et on exprime que les valeurs propres de H dans ce système tendent vers les solutions rigoureuses de (54).

Si on désigne par W_0 la plus petite valeur propre de H, on a, d'après le théorème de variation,

$$(\Phi, H\Phi)^{(*)} \geq W_0 \; ; \tag{56}$$

c'est-à-dire que

$$A = [\Phi, \; (H - W)\Phi] \tag{57}$$

est minimum par rapport aux paramètres variationnels, ce qui conduit — en posant (58) — à la relation (59 a).

$$H_{ij} = (\varphi_i , \; H\varphi_j) \quad \text{et} \quad S_{ij} = (\varphi_i , \; \varphi_j) \tag{58}$$

$$\Sigma_i \; C_i^{J*} \; (H_{ij} - E_J \, S_{ij}) = 0 . \tag{59a}$$

En écrivant cette relation (59a) pour les n valeurs successives de j, on obtient n équations linéaires homogènes en les C_i^J, dont les solutions E_J acceptables sont obtenues comme racines du déterminant séculaire

$$| \; H_{ij} - E_J \, \delta_{ij} \; | = 0 . \tag{59b}$$

On détermine ensuite les coefficients C_i^J à l'aide de (59a).

(*) On écrit aussi :
$\int \phi^* H \phi d\tau \geq W_0$, selon une convention qui permet de passer des notations ci-dessus aux notations relatives aux ensembles continus de valeurs propres.

Voyons la solution qu'apporte la théorie des groupes à ce problème. Prenant en considération la commutation de H avec les matrices σ_i (44), nous calculons la matrice Λ qui ramène H à la forme canonique Σ.

Soit Π la matrice qui ramène Σ à la forme diagonale : on a donc déterminé le repère propre Φ de H, soit

$$\vec{\Phi} = \Pi \Lambda \vec{\varphi} = \Omega \vec{\varphi}. \tag{60}$$

Il en résulte que

$$\Omega \, H \, \Omega^{-1} = \text{diag} \, (E_1, ..., E_n). \tag{61}$$

Posons
$$C_i^{J*} = C_{Ji}. \tag{62}$$

(59) devient successivement, si les φ_i de (58) forment un repère orthonormé

$$\Sigma_i \, (C_{Ji} \, H_{ij} - C_{Ji} \, E_J \, \delta_{ij}) = 0, \tag{63}$$

$$(CH)_{Jj} - C_{Jj} \, E_J = 0, \tag{64}$$

$$(CH)_{Jj} - \left[\begin{pmatrix} E_1 & & \\ & \ddots E_J & \\ & & \ddots E_n \end{pmatrix} C \right]_{Jj} = 0, \tag{65}$$

$$C \, H \, C^{-1} = \text{diag} \, (E_1, ..., E_n). \tag{66}$$

On constate que (61) est identique à (66) ; partant on déduit que

$$C = \Omega = \Pi \Lambda. \tag{67}$$

Conclusion. On détermine les coefficients C_i de la fonction de variation linéaire (59) adoptée comme approximation de (54), en recherchant la matrice Ω comme il a été décrit en (51).

Il n'est pas hors de propos d'annoncer ici que cette technique est d'une efficacité telle qu'elle permettra de résoudre aisément un problème de chimie des hydrocarbures que les méthodes classiques ne peuvent aborder.

Méthode des perturbations [1]

En chimie — et particulièrement pour ce qui nous concerne [106, 110] dans l'étude de la réactivité chimique des hydrocarbures — on adopte pour l'état normal d'une molécule, un hamiltonien H^o d'approximation, tandis qu'un autre hamiltonien H' est appelé à traduire dans H^o les modifications qui expriment les perturbations que subit la molécule dans un état de polarisation provoquée notamment lors d'une réaction chimique (12). Le hamiltonien total de l'état polarisé s'écrit donc

$$H = H^o + \varepsilon H', \tag{68}$$

ε étant un nombre arbitrairement petit.

Le problème des perturbations est le suivant : connaissant les valeurs propres E_k° ($k = 1, ..., n$) et les fonctions propres Ψ_k° de

$$H^\circ \Psi = E^\circ \Psi, \tag{69}$$

calculer les valeurs propres E_k et les fonctions propres Ψ_k de

$$H \Psi = E \Psi, \quad H = H^\circ + \varepsilon H' . \tag{70}$$

On considère que E_k et Ψ_k sont des fonctions continues du paramètre ε, développées en série convergente au voisinage de $\varepsilon = 0$, et que les Ψ_k° ($k = 1, ..., n$) forment un système orthonormé complet.

On écrira, au second ordre près, les développements suivants :

$$E_k = E_k^\circ + \varepsilon E_k' , \tag{71}$$

$$\Psi_k = \Psi_k^\circ + \varepsilon \Psi_k' , \tag{72}$$

$$\Psi_k = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=f} C_\lambda \Psi_{k\lambda}^\circ + \varepsilon \Psi_k' . \tag{73}$$

(72) s'applique lorsque le niveau d'énergie E_k° est non dégénéré, et (73), lorsque le niveau présente une dégénérescence d'ordre f.

Nous allons reprendre le calcul de la perturbation afin de le rendre applicable à notre méthode utilisant la théorie des groupes.

Soit d'abord le cas où E_k est simple, au sens de (72). En portant (71) et (72) dans (70), et en se limitant au premier degré en ε, on trouve

$$(H^\circ - E_k^\circ) \Psi_k' + (H' - E_k') \Psi_k^\circ = 0. \tag{74}$$

Les Ψ_k° ($k = 1, ..., n$) formant un système orthonormé complet, on peut écrire

$$\Psi_k' = \Sigma_a \, C_{ak} \, \Psi_a^\circ \tag{75}$$

et, d'après (34) et (35),

$$H' \, \Psi_k^\circ = \Sigma_a \, h_{ak} \, \Psi_a^\circ . \tag{76}$$

En observant que Ψ_a° est fonction propre de H° avec la valeur propre E_a°, (74) s'écrit, grâce à (75) et (76),

$$\Sigma_a \, [C_{ak} (E_a^\circ - E_k^\circ) + h_{ak}] \, \Psi_a^\circ = E_k' \, \Psi_k^\circ . \tag{77}$$

L'identification donne

$$a \neq k \ , \ C_{ak} = \frac{h_{ak}}{E_k^\circ - E_a^\circ} \ ; \tag{78}$$

$$a = k \ , \ E_k' = h_{kk} . \tag{79}$$

En portant (78), (79) et (75) dans (71) et (72), on trouve :

$$E_k = E_k^\circ + \varepsilon\, h_{kk} \tag{80}$$

$$\Psi_k = \Psi_k^\circ + \varepsilon \sum_{a \neq k} \frac{h_{ak}\, \Psi_a^\circ}{E_k^\circ - E_a^\circ} \tag{81}$$

Par un raisonnement identique, on montre que dans le cas où E_k est f fois dégénéré — désignons ces valeurs par $E_{k1}, ..., E_{kf}$ —, les perturbations énergétiques E' sur les E_{ki} sont obtenues en annulant le déterminant séculaire d'ordre f

$$| \, h_{ki,kj} - E' \delta_{ki,kj} \, | = 0 \tag{82}$$

où, comme auparavant en (76), les termes h de la matrice de perturbation H sont définis selon (35) :

$$h_{ki,kj} = (\Psi_{ki}^\circ, H' \Psi_{kj}^\circ). \tag{83}$$

Ces considérations ne sont applicables pratiquement, notamment à propos de l'étude des molécules compliquées, que moyennant l'interprétation que nous allons développer.

Exprimons H° et H' dans le système des coordonnées propres à H° définies par (53) ; on obtient respectivement

$$\Omega\, H^\circ\, \Omega^{-1} = A = \text{diag}\,(E_1^\circ, ..., E_n^\circ) \tag{84}$$

et

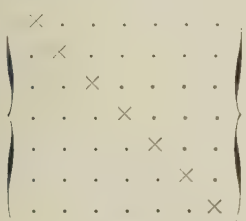
$$\Omega\, H'\, \Omega^{-1} = A'. \tag{85}$$

Dire que H' est l'hamiltonien de perturbation de H° et rechercher la perturbation du premier ordre, revient à exprimer que le module maximum de la matrice M définie par

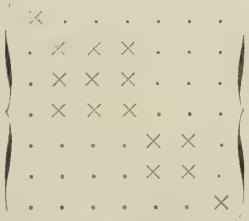
$$H^\circ H' - H' H^\circ = M \tag{86}$$

est négligeable vis à vis de H°.

Cela revient d'ailleurs à dire que l'opérateur M a une action insignifiante sur les vecteurs propres Ψ° de H° (70). Et partant on tient pour négligables les termes de A' qui empêchent A' de commuter avec A : on écrit donc une nouvelle matrice A''. Les formes de A et de A'' sont illustrées dans l'exemple suivant, où $A_{22} = A_{33} = A_{44}$, $A_{55} = A_{66}$.



A



A''

Les croix figurent les éléments non nuls de A et A'. A'' est composée-diagonale ; chaque gradin est une matrice dont la dimension est égale à la multiplicité de la valeur propre de A, à laquelle il correspond.

Recherchons les valeurs propres de A'' ainsi constituée : ce sont les perturbations du premier ordre recherchées.

Dans le cas de dégénérescence, les fonctions d'onde d'approximation zéro

$$\Psi^{\circ}_{kJ} = \sum_{j=1}^{f} C^{J}_{j} \Psi^{\circ}_{kj} \quad (J = 1, ..., f) \tag{87}$$

sont déterminées grâce à la relation

$$\Sigma_j C^J_j \, (h_{ki,kj} - E_J \, \delta_{ij}) = 0, \tag{88}$$

où les termes $h_{ki,kj}$ définis par (83) et dorénavant désignés par h_{ij}, en vue de simplifier l'écriture, sont les éléments de la matrice de perturbation

$$h = (\Psi^{\circ}_i, H' \Psi^{\circ}_j) \quad (i, j = 1, ..., f).$$

Si on pose $C^J_j = C_{jJ}$, on a successivement

$$\Sigma_j \, (h_{ij} \, C_{jJ} - C_{jJ} \, E_J \, \delta_{ij}) = 0,$$

$$(hC)_{iJ} - [C. \text{ diag } (E_1, ..., E_J, ..., E_f)]_{iJ} = 0,$$

$$C^{-1} h C = \text{diag } (E_1, ..., E_f).$$

Si $\Omega = \Pi \Lambda$ ramène la matrice h à la forme diagonale, on en déduit que

$$C = (\Pi \Lambda)^{-1} = \Omega^{-1}. \tag{89}$$

Nous nous servirons de cette relation dans la théorie de l'hybridation (p. 122).

Conclusion. En vue de rechercher les valeurs propres d'un opérateur H' perturbant un opérateur H°, on détermine (12) :

a) la matrice Λ qui ramène H° à la forme canonique Σ

b) la matrice $\Omega = \Pi\Lambda$ qui ramène H° à la forme diagonale.

Si $E = E_{\nu_1} = E_{\nu_2} = ... = E_{\nu_f}$ est une valeur propre de H°, f fois dégénérée, la perturbation E'_{ν}, sur chacune de ces valeurs, est donnée par les racines de

$$| \mathcal{H}_{i^{\nu}j} - E'_{\nu} \, \delta_{\nu_i \nu_j} | = 0, \quad (i, j = 1, ..., f),$$

où $$\mathcal{H}' = \Omega \, H' \, \Omega^{-1}$$ (106)

est une expression élégante de la matrice de pertubation

$$h' = (\Psi^{\circ}_i, H' \Psi^{\circ}_j) \quad (i, j = 1, ..., f).$$

En particulier, pour f = 1, $E_{\nu i} = \mathcal{H}'_{ii}$ représente la valeur moyenne du terme de perturbation dans l'état Ψ°_i (32). Dans le cas de dégénérescence, la matrice inverse de celle qui ramène $\mathcal{H}'$ à la forme diagonale, définit les coefficients des fonctions d'onde d'approximation zéro (87, 89).

CHAPITRE III

APPLICATION A L'ÉTUDE DES HYDROCARBURES CONJUGUÉS

1. — INTRODUCTION

L'étude de la molécule d'hexaphénylbenzène fournit un exemple vraiment démonstratif de la puissance et de l'intérêt de la méthode des groupes. Nous allons détailler les calculs effectués dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires selon l'approximation de Huckel ([13]) qui est bien adaptée à traduire les propriétés de structure et de réactivité chimique des hydrocarbures conjugués. Au fait, la théorie des groupes s'applique avec autant de succès aux autres techniques de la chimie théorique, pour autant — ainsi que nous l'avons établi (49) — que l'opérateur H (54) commute avec toutes les matrices σ_i de la représentation induite par les opérations de symétrie du groupe dans les fonctions de base du développement linéaire de variation (55). Et d'évidence, cette condition est bien réalisée dans la technique de Huckel ; d'ailleurs, elle est vérifiée également en mésomérie, et — comme Roothaan l'a montré ([14]) — dans la technique L. C. A. O. M. O self-consistente ([15]), aussi bien que dans la méthode de Hartree-Fock ([16]).

2. — CONFIGURATION MOLÉCULAIRE

L'hexaphénylbenzène, qu'on peut préparer par synthèse de Diels-Adler avec le tétraphénylcyclopentadiène-one comme composant diénique et le diphénylacétylène comme philodène, possède une structure globale qui le fait ressembler à un noyau benzénique dont tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par le radical phényl. Cette molécule possède le groupe D_{6h} dont les éléments de symétrie sont indiqués à la figure 11. Tout écart léger à cette symétrie peut être traité comme perturbation de la configuration de départ.

3. — GÉNÉRALITÉS

L'orbitale moléculaire Ψ^J d'un électron π dans le champ moléculaire s'écrit, selon Huckel ([13]), comme fonction de variation linéaire construite sur les n orbitales atomiques φ_i (i = 1, ..., n) des électrons p_z^i au voisinage de leur atome respectif i.

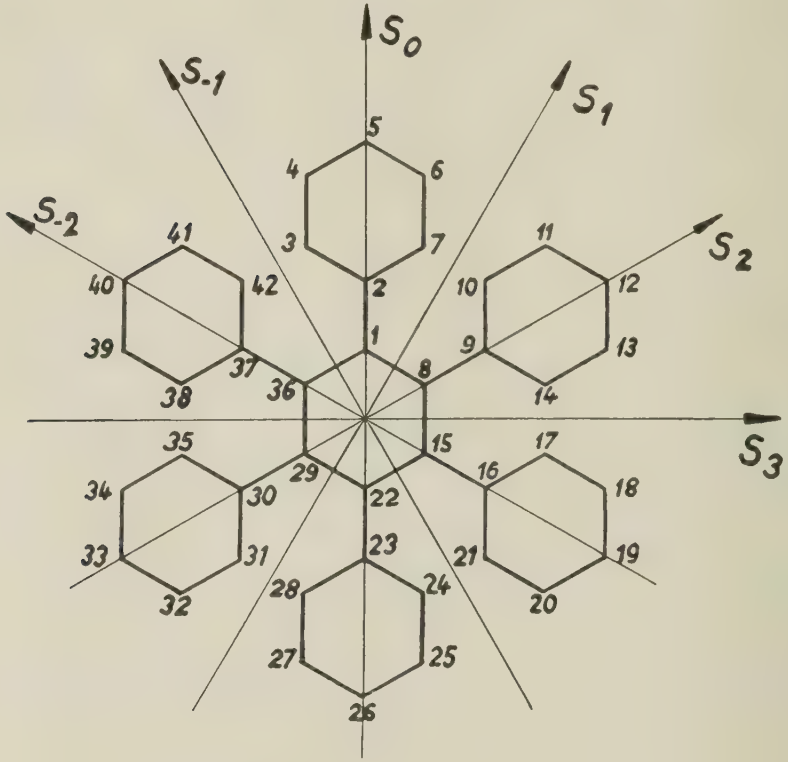


FIG. 11

C'est dire (55, 62) qu'on doit donc rechercher les coefficients C_{ji} de

$$\Psi^j = \sum_{i\ 1}^{n} C_{ji}\ \varphi_i\ . \qquad (90)$$

Considérant que les orbitales atomiques sont orthogonales et normées, on définit, avec les conventions suivantes, les éléments matriciels de H et S (58) :

$$H_{ii} = (\varphi_i\ ,\ H\ \varphi_i) = E^o\ ,\ (i = 1,\ ...,\ n)\ ; \qquad (91)$$

$$H_{ij} = (\varphi_i\ ,\ H\varphi_j) = s,\ (i \neq j = 1,\ ...,\ n) \begin{cases} \nearrow i \text{ joint à } j,\ s = \beta \\ \searrow \text{sinon},\ s = o\ ; \end{cases} \qquad (92)$$

$$S_{ij} = (\varphi_i\ ,\ \varphi_j) = \delta_{ij}\ . \qquad (93)$$

Avec ces notations, le déterminant séculaire (59) est caractérisé — si on divise tous ses termes par β — par des termes diagonaux égaux à $(E^o\text{-}E)/\beta = K'$ et par des termes non diagonaux non nuls, tous égaux à l'unité. Si on pose $E^o / \beta = K$, l'hamiltonien d'approximation correspondant à l'hexaphénylbenzène s'écrit sous la forme indiquée au tableau 24. En suivant la technique de WHELAND [17], dans un second stade, nous tiendrons compte du défaut d'orthogonalité des orbitales atomiques, que nous négligeons en (92), et où $S_{ij} \neq 0$, $H_{ij} = \gamma$, ($i \neq j$, i joint à j).

4. — REPRÉSENTATION INDUITE σ DANS LES ORBITALES ATOMIQUES φ_i

A chaque atome de carbone est attachée une fonction d'onde atomique φ_i ($i = 1, ..., 42$). Constituons le vecteur $\vec{\Phi}$ à l'aide de ces orbitales atomiques. Chaque opération de symétrie R_j ($j = 1, ..., 24$) de D_{6h} transforme $\vec{\Phi}$ en $\vec{\Phi}'_j$ selon

$$\vec{\Phi}'_j = \sigma_j \vec{\Phi}, \ (j = 1, ..., 24). \tag{94}$$

Analysons la représentation σ définie par les matrices σ_j, ($j = 1, ..., 24$). Les caractères non nuls de σ sont :

a) pour l'identité E : χ (E) = 42,

b) pour le plan horizontal σ_h : χ (σ_h) = 42,

c) pour chacun des trois plan verticaux (S_p) et chacun des trois axes binaires (S_p. σ_h) :

$$\chi (S_p) = 6, \ \chi (S_p . \sigma_h) = 6 .$$

L'application de la formule (1) donne pour résultat de l'analyse de σ

$$\sigma = 5 A_{1g} + 2 A_{2g} + 5 B_{1g} + 2 B_{2g} + 7 E_{1g} + 7 E_{2g} . \tag{95}$$

Tenant compte de la note de la page 23, on a dérivé ce groupe de la relation $D_{6h} = D_6 \times \sigma_h$, et adopté les indices g et u pour les représentations respectivement symétriques et antisymétriques par rapport à σ_h .

5. — SYSTÈME DE COORDONNÉES SYMÉTRIQUES RELATIF A σ. — MATRICE Λ

Nous suivons à la lettre les indications du Chap. I, § 3 en vue de calculer les expressions (12) qui définissent les coordonnées symétriques. Ces coordonnées symétriques p_j ($j = 1, ..., 42$) sont écrites dans l'ordre (Chap. I, § 3) suivant lequel on les trouve dans la matrice A qui ramène H à la forme

canonique. Afin de préciser leurs propriétés, nous leur faisons correspondre un symbole $(D_J)^b_a$, où

D_J désigne la représentation à laquelle appartient la coordonnée p_j,

a est la valeur de l'indice i (i = 1, ..., 42) de la fonction d'onde atomique φ_i utilisée pour construire p_j,

b indique, pour les représentations de dimension supérieure à un, la sous-variété canonique à laquelle appartient p_j. En particulier, pour les représentations de dimension deux, b = α ou b = β, selon que p_j est construite (12) en utilisant les termes respectifs de la première ligne ou de la seconde ligne des matrices de la représentation D_J correspondante du groupe primitif (Chap. I, § 4).

On écrit la matrice A (tableau 25) en observant (Chap I, § 3, 14) que

$$\vec{p} = A \vec{\Phi}. \tag{96}$$

Comme nous l'avons dit plus haut (Chap. I, p. 14), les coordonnées symétriques associées peuvent présenter des défauts d'orthogonalité ; c'est le cas pour les couples associés suivants :

$$\begin{aligned} &(E_2)^{\alpha}_{13},\ (E_2)^{\alpha}_{4};\ (E_2)^{\beta}_{4},\ (E_2)^{\beta}_{13};\ (E_2)^{\alpha}_{14},\ (E_2)^{\alpha}_{3};\\ &(E_2)^{\beta}_{14},\ (E_2)^{\beta}_{3};\ (E_1)^{\alpha}_{13},\ (E_1)^{\alpha}_{4};\ (E_1)^{\beta}_{13},\ (E_1)^{\beta}_{4};\\ &(E_1)^{\alpha}_{14},\ (E_1)^{\alpha}_{3};\ (E_1)^{\beta}_{14},\ (E_1)^{\beta}_{3}. \end{aligned} \tag{97}$$

Par application du procédé de Schmidt (Chap. I, p. 15), on trouve pour μ les valeurs suivantes ([18]) : $\mu = 2$, pour les quatre premiers couples, et $\mu = -2$, pour les autres.

Les coordonnées orthogonales recherchées s'écrivent

$$(E_2)^{\alpha}_{13} = 3(\varphi_{13} - \varphi_{11} + \varphi_{18} - \varphi_{20} - \varphi_{32} + \varphi_{34} + \varphi_{39} - \varphi_{41}), \tag{98}$$

$$(E_2)^{\beta}_{13} = \sqrt{3}\ (2\varphi_4 - 2\varphi_6 - \varphi_{11} + \varphi_{13} - \varphi_{18} + \varphi_{20} + 2\varphi_{25} - 2\varphi_{27} - \varphi_{32} + \varphi_{34} - \varphi_{39} + \varphi_{41}),$$

$$(E_2)^{\alpha}_{14} = 3(\varphi_{14} - \varphi_{10} + \varphi_{17} - \varphi_{21} - \varphi_{31} + \varphi_{35} + \varphi_{38} - \varphi_{42}),$$

$$(E_2)^{\beta}_{14} = \sqrt{3}\ (2\varphi_3 - 2\varphi_7 - \varphi_{10} + \varphi_{14} - \varphi_{17} + \varphi_{21} - 2\varphi_{24} - 2\varphi_{28} - \varphi_{31} + \varphi_{35} - \varphi_{38} + \varphi_{42}),$$

$$(E_1)^{\alpha}_{13} = 3(\varphi_{11} - \varphi_{13} + \varphi_{18} - \varphi_{20} - \varphi_{32} + \varphi_{34} - \varphi_{39} + \varphi_{41}),$$

$$(E_1)^{\beta}_{13} = \sqrt{3}\,(2\varphi_6 - 2\varphi_4 - \varphi_{11} + \varphi_{13} + \varphi_{18} - \varphi_{20} + 2\varphi_{25} - 2\varphi_{27} + \varphi_{32} - \varphi_{34} - \varphi_{39} + \varphi_{41}),$$

$$(E_1)^{\alpha}_{14} = 3(\varphi_{10} - \varphi_{14} + \varphi_{17} - \varphi_{21} - \varphi_{31} + \varphi_{35} - \varphi_{38} + \varphi_{42}),$$

$$(E_1)^{\beta}_{14} = \sqrt{3}\,(2\varphi_7 - 2\varphi_3 - \varphi_{10} + \varphi_{14} + \varphi_{17} - \varphi_{21} + 2\varphi_{24} - 2\varphi_{28} + \varphi_{31} - \varphi_{35} - \varphi_{38} + \varphi_{42}).$$

On procède ensuite à la normation des coordonnées symétriques. La matrice A_u (tableau 26), ainsi constituée, est unitaire.

6. — FORME CANONIQUE DE H

a) $\mathbf{\Lambda_u\ H}$ (tableau 27).

On calcule d'abord la matrice intermédiaire $A_u H$.
En vue de simplifier les écritures, on a posé

$$K + 2 = \alpha\,;\ K - 2 = \beta\,;\ K - 1 = \tau\,;\ K + 1 = \delta\,. \qquad (99)$$

b) $\mathbf{\Lambda_u\ H\ \Lambda_u^{-1} = \Sigma}$ (tableau 28) (100)

c) $\mathbf{S\ \Sigma\ S'^{-} = \Sigma'}$ (tableau 29). (101)

La matrice du 42e ordre se décompose en six matrices d'ordre cinq et six matrices d'ordre deux.

L'analyse de σ (95) annonçait deux matrices d'ordre sept, deux matrices d'ordre cinq et deux matrices d'ordre deux ; la forme canonique profite d'une dégénérescence accidentelle qui a encore simplifié le problème : son effet provoque une décomposition ultérieure de chaque gradin d'ordre sept en deux gradins, l'un, d'ordre cinq, et l'autre, d'ordre deux.

Bien qu'appartenant à des représentations différentes, toutes les six matrices d'ordre deux sont identiques, et partant la dégénérescence correspondante est d'ordre six : six orbitales électroniques auront donc même énergie.

7. — MATRICE Π

Définition

Cette matrice Π a été introduite aux relations (53), (66) et (67).

Forme

La matrice Π a la forme du tableau (30) où les termes sont les composantes des vecteurs propres des gradins correspondants de Σ (tableau 28).

Valeurs propres et vecteurs propres de Σ'

On écrit Σ' sous la forme conventionnelle

$$\Sigma' = M_{K+2} \dot{+} M_{K-2} \dot{+} 2\, M_{K+1} \dot{+} 2\, M_{K-1} \dot{+} 6\, N_K , \qquad (102)$$

$$M_{K+\alpha} = \begin{pmatrix} K+\alpha & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & K & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & K & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & K & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & K \end{pmatrix}, \quad N_K = \begin{pmatrix} K & 1 \\ 1 & K \end{pmatrix} \qquad (103)$$

$(\alpha = 1, -1, 2, -2)$

En introduisant la correction qui tient compte du défaut d'orthogonalité (93) des orbitales atomiques, on a — en adoptant pour l'intégrale d'échange, la valeur $S = (\varphi_i, \varphi_j) = 0{,}25$ [19] — comme solution de l'hamiltonien H, les valeurs propres $m_i = g_i\,(1 + 0{,}25\, g_i)^{-1}$, avec $g_i = -K_i$. (104)

Ces valeurs propres figurent au tableau 22 page 56.

La correspondance entre les termes de la matrice Π (tableau 30) et les termes du tableau (22) s'établit en lisant, dans ce dernier tableau, le symbole d'un gradin de Σ, (s, e, a, r, u), auquel on adjoint les indices caractéristiques de ligne (j) et de colonne (l) de ce gradin. Par exemple, $s_{51} = 0{,}154429$, $e_{31} = 0{,}619595$.

8. — MATRICE C

On a établi (Chap. II, § 2 et § 3, 53, 66, 67) que les termes de la matrice $C = \Pi A = \Omega$ (tableau 31) sont les coefficients C_{ji} des orbitales atomiques φ_i dans l'expression des orbitales moléculaires (90) que nous recherchons.

Ces orbitales sont écrites explicitement dans les pages suivantes (p. 57 à p. 63) où elles apparaissent dans l'ordre des stabilités décroissantes : les vingt et une premières sont liantes, les autres sont antiliantes.

9. — INDICES DE LIAISON, INDICES DE VALENCE LIBRE

L'indice de liaison p_{rs}, introduit en Chimie par Coulson [20], mesure la contribution des électrons π à la liaison mobile entre deux atomes r et s appartenant à une molécule :

$$p_{rs} = \Sigma_j\, n_j\, C_{jr}\, C_{js} . \qquad (105)$$

Dans cette formule, C_{jr} et C_{js} désignent les coefficients respectifs des orbitales atomiques φ_r et φ_s dans l'orbitale moléculaire Ψ^j. n_j désigne le nombre d'électrons peuplant l'orbitale Ψ^j ; l'indice j portant sur les orbitales liantes. En posant $C_{jr} = \Omega_{jr}$, on lit directement ces coefficients dans les tableaux 23, pp. 57-63.

L'indice de valence libre, qui mesure l'insaturation d'un atome, ou encore, l'affinité résiduelle suivant les idées de THIELE, est défini ([21]) par la relation

$$I_r = N_{max} - \sum_{\substack{s \text{ joint} \\ \text{à } r}} p_{rs} \; ; \; N_{max} = 3 + \sqrt{3} \; ([22]) \qquad (106)$$

En se rapportant, pour la numérotation des atomes dans la molécule d'hexaphénylbenzène, à la figure 11, on trouve pour les indices, à l'aide des formules (105) et (106), les valeurs consignées dans le tableau (14) (*).

TABLEAU 14

r,s	p_{rs}	I	d_{rs} (Å)
1 — 2	0,3913		1,441
2 — 3	0,6115		1,399
3 — 4	0,6786		1,388
4 — 5	0,6584		1,391
1 — 8	0,5758		1,405
1		0,1889	
2		0,1175	
3		0,4418	
4		0,3949	
5		0,4150	

On peut tirer profit d'une comparaison entre ces résultats et ceux qui concernent les diphénylbenzènes et le diphényle ([23]).

Le tableau 15 permet de faire cette comparaison : les six premières lignes résument les indices de valence libre et les six autres lignes, les indices de liaison ; les notations h, o, m, p et d désignent respectivement l'hexaphénylbenzène, les ortho-, méta-, para- diphénylbenzènes et le diphényle. La numérotation des atomes dans ces molécules est la même que celle adoptée pour l'hexaphénylbenzène (page 42).

Les grandeurs statiques attachées à ces atomes, à l'exception des atomes 1 et 8, sont très voisines pour les cinq composés. En particulier, pour les atomes 3, 4 et 5, les résultats sont pratiquement équivalents. Nous pouvons déjà prévoir, sur cette constatation, que la réactivité de ces régions est à peu près la même pour chaque composé ; pour fixer les idées, signalons que les atomes 4 et 5 ont des indices très voisins de ceux du benzène ($I = 0{,}398$; $p = 0{,}666$).

(*) Coulson ([108]) a cité en même temps que nous les valeurs des énergies et des indices statiques de l'hexaphénylbenzène, déterminées par une méthode — qui utilise les fonctions de Bloch ([109]) — différente de la nôtre. Les deux séries de résultats sont en bon accord. Aucun calcul n'accompagne ces résultats de Coulson.

Tableau 15

n°	h	o	m	p	d
1	0,188	0,156	0,122	0,135	0,122
2	0,117	0,121	0,137	0,123	0,122
3	0,442	0,439	0,442	0,483	0,436
4	0,395	0,396	0,395	0,395	0,395
5	0,415	0,414	0,412	0,412	0,412
8	0,188	0,156	0,449	0,442	0,436
1 — 2	0,391	0,379	0,369	0,375	0,370
2 — 3	0,611	0,616	0,619	0,617	0,619
3 — 4	0,678	0,677	0,677	0,677	0,677
4 — 5	0,658	0,659	0,660	0,660	0,660
1 — 8	0,575	0,573	0,628	0,611	0,619
1 — 36	0,575	0,624	0,613	0,611	0,619

Bien que les indices varient dans le même sens pour tous les atomes en passant d'un composé à l'autre, on doit mentionner l'étroite parenté qui lie — sous ce rapport — l'hexaphénylbenzène à l'orthodiphénylbenzène.

La valence libre de l'atome 1 est sensiblement plus élevée chez l'hexaphénylbenzène que chez les autres composés : cela tient spécialement au fait que, les deux autres carbones voisins du cycle central portant eux aussi un radical phényl, les indices de liaison respectifs entre ces carbones et le carbone I sont affaiblis par rapport aux autres composés dont au maximum un seul des carbones voisins est porteur du groupe phényl.

Terminons cette comparaison en observant que dans tous ces composés les atomes 3, 5 ont les plus grands indices de valence libre (légèrement supérieurs à celui du benzène) et les liaisons 3-4, 4-5, les plus grands indices de liaison (voisins de l'indice du benzène).

Cette remarque servira à discuter la réactivité chimique de ces composés.

Dans le cadre d'une théorie différente des orbitales moléculaires, celle des États de Spin ([24]), Vroelant et Daudel ([25]) ont montré qu'avec une bonne approximation, l'indice d'une liaison ne dépend que des types des liaisons C-C adjacentes ; à l'aide des « notations » ([26]) de ces liaisons, ces auteurs ont établi une correspondance de type empirique entre notation, indice et distance interatomique carbone - carbone ([32]). Nous avons calculé ces grandeurs pour l'hexaphénylbenzène, en vue d'établir un contrôle des résultats obtenus à propos des indices dans la méthode des orbitales moléculaires, grâce à la comparaison des distances interatomiques C-C calculables dans les deux méthodes à partir des définitions qu'elles proposent pour ces indices. Les résultats figurent au tableau 16.

TABLEAU 16

r,s	notation	indice E. Spin	d(Å)
1 — 2	3344	0,440	1,436
2 — 3	342	0,508	1,420
3 — 4	23	0,652	1,388
4 — 5	22	0,612	1,398
1 — 8	4444	0,489	1,425

L'accord entre la méthode des États de Spin et la méthode des Orbitales Moléculaires est bon : dans les deux cas, les liaisons sont classées dans le même ordre selon leur grandeur ; toutefois, dans l'approximaton des États de Spin, les liaisons 2-3 et 1-8 sont sensiblement plus longues que dans la méthode L.C.A.O.

10. — PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Distances interatomiques

La distance interatomique carbone - carbone se calcule dans la méthode L.C.A.O., en fonction de l'indice de liaison, d'après la formule ([27])

$$x = s - \frac{s - d}{1 + \frac{k\,(1-p)}{p}} \qquad (107)$$

où x désigne la distance C-C,
s, la longueur d'une liaison simple,
d, la longueur d'une liaison double,
k, une constante
p, l'indice de la liaison.

Tenant compte de l'hybridation ([28]), on peut attribuer, pour ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques ou éthyléniques, les valeurs numériques suivantes à ces paramètres : $s = 1{,}54$ (éthane), $d = 1{,}34$ (éthylène), $k = 0{,}667$ (calculé dans la méthode L.C.A.O. où $p = 0{,}667$ avec $x = 1{,}39$).

Avec ces paramètres, la formule (107) permet de calculer les distances interatomiques (tableau 14).

On observe que les liaisons 3-4, 4-5 ne sont pas très différentes (I. 388 Å, I.391 Å) de la liaison benzénique (I.390 Å) ; les liaisons 2-3,1-8 sont légèrement plus longues (I.399 Å, 1.405 Å), ce qui atteste une diminution certes faible, mais non négligeable, de leur caractère de liaison double. Toutefois, c'est la liaison 1-2 qui accuse le plus nettement les effets de résonance.

Fixant un groupe phényl sur le noyau benzénique central, cette liaison doit être considérée comme liaison simple (1.540 Å) en l'absence de résonance ; la distance interatomique calculée (1. 441 Å) prouve, au contraire, que cette liaison est douée d'un caractère très appréciable de liaison double.

Transition spectrale U-V

Les électrons π étant les moins liés, ils sont donc les premiers à manifester des effets de réorganisation au cours des excitations électroniques. A cause de la distribution des électrons π sur toute l'étendue de la molécule — conséquence d'une forte délocalisation — la transition électronique ne peut pas être associée à telle région ou a tel groupement, mais elle concerne tout le domaine des électrons π, soit toute la molécule d'hexaphénylbenzène. En général, la méthode L.C.A.O permet une évaluation correcte de la première transition électronique. Ce premier état excité, associé à la transition de type N-V_1 ([20]), s'évalue en considérant l'énergie ΔE nécessaire à la transition d'un électron π de l'orbitale liante la plus haute $\Psi_{21} = \Omega_{20,i}$ (Chap. III, § 8) à l'orbitale antiliante la plus basse $\Psi = \Omega_{34,i}$.

On a donc la relation

$$\Delta E = h\nu = [E^o + m\gamma]_{22} - [E^o + m\gamma]_{21}, \qquad (108)$$

où E^o est l'énergie de l'électron π dans le champ du noyau, γ est l'intégrale d'échange, compte-tenu du recouvrement (Chap. III, § 3), m designe le coefficient d'énergie de l'orbitale, compte-tenu du recouvrement (Chap. III, § 7).

On a tiré : $h\nu = -0{,}577030 - 0{,}447826 = -1.024856\ \gamma$.

Nous pouvons estimer la valeur spectroscopique de γ, qui correspond au centre de gravité experimental du premier groupe triplet - singulet de la transition N — V_1, en prenant le paradiphenylbenzène (*) comme reference.

Longuet-Higgins a etabli ([31]) que, dans ce dernier cas, l'energie de transition vaut 4,93 eV. En remarquant que la difference d'energie des orbitales, entre lesquelles se fait la transition, vaut 1.21 γ, on deduit $\gamma_{spect.} = 4{,}07$ eV. ; on attribue donc à la transition N-V_1 de l'hexaphenylbenzène une fréquence

$$h\nu\ (cm^{-1}) = 1{,}024856 \times 4.07 \times 8066 \simeq 33650\ cm^{-1}. \qquad (109)$$

Ces grandeurs sont evidemment compatibles avec l'hypothese de planeite de la molecule. Leur valeur pourrait être alteree par suite des gau-

(*) Cette idée nous a été suggerée par le Professeur Pullman du laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Paris. Nous tenons à le remercier vivement ici.

chissements provoqués par les interactions entre noyaux proches. Les écarts peuvent être calculés facilement, à partir de ces résultats fondamentaux, par le calcul des perturbations (Chapitre II § 3).

Energie de Résonance

L'énergie de résonance E_r représente la différence entre l'énergie globale des électrons π et l'énergie de 21 liaisons doubles éthyléniques correspondant à un schéma moléculaire où ces liaisons sont totalement localisées.

Pour le cas où l'intégrale de recouvrement est nulle, on a la relation

$$E_r = 2 \sum_{j=1}^{21} k_j - 21 \times 2 = 58{,}3728 - 42 = 16{,}3728\ \beta, \qquad (110)$$

où k_j représente l'énergie de l'orbitale Ψ^j (Chap. III, § 8). Si l'intégrale de recouvrement intervient, on a la relation

$$E_r = 2 \sum_{j=1}^{21} m_j - 21 \times 1{,}6 = 41{,}837 - 33{,}6 = 8{,}237\ \gamma, \qquad (111)$$

où m_j est l'énergie de l'orbitale Ψ^j, compte tenu du recouvrement. On se fera une idée fort suggestive de la stabilisation de la molécule par le phénomène de délocalisation électronique, en comparant ces chiffres à ceux obtenus à propos du benzène. - Huit noyaux benzéniques (énergie de résonance par noyau : 2 β) ne suffisent pas pour atteindre l'énergie de résonance de l'hexaphénylbenzène qui ne comporte que sept noyaux benzéniques.

On peut encore faire une estimation correcte de cette énergie de résonance, en prenant la différence entre trois fois l'énergie de résonance de l'orthodiphénylbenzène ([33]) (6, 777 $\beta \times 3$) et deux fois l'énergie du benzène (2 β) : on trouve alors $E_r = 16{,}331\ \beta$, valeur en excellent accord avec (110). Il est intéressant de comparer — comme nous l'avons fait à propos des indices de liaison et des distances interatomiques — ces résultats avec ceux de la méthode des États de Spin dans l'approximation de Vroelant et Daudel ([25]). D'après ces auteurs, il existe une correspondance (tableau 17) entre le type ν ([25]) d'une liaison et un paramètre x_ν de sorte que l'énergie des électrons mobiles d'une molécule s'exprime par la relation

$$E_\pi = NQ + \Sigma^N x_\nu A, \qquad (112)$$

où N est le nombre des liaisons C-C , Σ^N indique que la sommation est étendue à toutes ces N liaisons, Q et A désignent respectivement l'intégrale coulombienne et l'intégrale d'échange.

TABLEAU 17

v	x_v
0	1
1	0,618
2	0,414
3	0,303
4	0,236

(113)

Selon cette approximation, les électrons mobiles de l'hexaphénylbenzène, qui possède 12 liaisons de type 4, 12 liaisons de type 3 et 24 liaisons de type 2, ont une énergie E_π estimée par la relation

$$E_\pi = 48\ Q + 16{,}404\ A. \tag{114}$$

Dans la méthode des États de Spin, l'énergie des électrons d'une liaison est calculée par la relation

$$W_\pi = Q + k\ A \tag{115}$$

où, pour une liaison double, $k = 1$ et pour une liaison simple, $k = -\frac{1}{2}$. Procédant comme dans la méthode L.C.A.O. (page 50), on estime que l'énergie totale E'_π des électrons — dans le cas où ces électrons sont parfaitement localisés — se calcule par la formule

$$E'_\pi = (21\ Q + 21\ A) + (27\ Q - 27\ \tfrac{A}{2}) = 48\ Q + 7{,}5\ A\ , \tag{116}$$

où on a exprimé qu'il existe 21 liaisons doubles et 27 liaisons simples, dans l'hypothèse d'une telle structure localisée. Le surcroît d'énergie E_π que représente (114) par rapport à (116) traduit l'effet de résonance de l'hexaphénylbenzène ; on a donc

$$E_r = 8{,}904\ A. \tag{117}$$

La correspondance avec le résultat (110) de la méthode L.C.A.O s'établit en attribuant, par exemple avec DAUDEL [34], à A la valeur 40 kcal/mole, et à β la valeur 20 kcal/mole. Avec ces valeurs, on a

$$E_r = 8{,}904\ A \simeq 356\ \text{Kcal/mole}, \tag{118}$$

$$E_r = 16{,}372\ \beta \simeq 327\ \text{Kcal/mole}. \tag{119}$$

On en conclut que la méthode de VROELANT et DAUDEL constitue une bonne approximation de la méthode L.C.A.O. sur toute la ligne des résultats relatifs aux indices (distances interatomiques) et aux énergies de résonance.

Réactivité chimique

L'interprétation ainsi que la prévision de la réactivité chimique des hydrocarbures conjugués comptent parmi les plus grands succès de l'application de la mécanique ondulatoire à la chimie. On peut déjà prévoir ([35, 38, 39]), grâce à la connaissance des indices de liaison ou de valence libre, quelles seront les zones les plus réactionnelles des molécules envers les réactifs de substitution ou d'addition: dans le cas des hydrocarbures alternants (à nombre pair d'électrons π), diverses méthodes d'estimation ([36, 37, 38]) des grandeurs dynamiques fondamentales, dont dépend la cinétique réactionnelle, permettent d'établir que les atomes les plus sensibles à la substitution sont ceux qui possèdent le plus haut indice de valence libre, tandis qu'en addition, c'est essentiellement l'indice de liaison qui détermine en principe la réactivité.

En vue d'établir une correspondance quantitative entre les facteurs cinétiques (énergie d'activation, constante de vitesse) et les calculs de la mécanique ondulatoire, on a défini des indices dynamiques ([36, 37, 40, 41]) (les indices de valence libre ou de liaison sont des indices statiques) qui décrivent la molécule dans le complexe activé. Ces indices dynamiques représentent la contribution des électrons π à l'évaluation de l'énergie d'activation. Cette contribution est importante, à tel point qu'elle conditionne essentiellement la réactivité des hydrocarbures alternants : plus ces indices sont faibles, plus faibles sont les énergies d'activation, plus grandes les vitesses réactionnelles des zones dont ces indices traduisent le comportement dans les réactions chimiques.

RÉACTIONS D'ADDITION.

Nous avons estimé les énergies d'ortholocalisation ([40]) B_{rs} par deux méthodes : la première, due à BROWN ([40]), utilise une relation $B_{rs} = (p_{rs} - 1)/0{,}226$, de caractère empirique, entre B_{rs} et l'indice de liaison p_{rs}, la deuxième que nous avons établie, recommande une relation analytique entre indices statiques et indices dynamiques ([111]). Les résultats obtenus selon notre méthode sont marqués d'un astérisque. A priori, on peut affirmer que l'hexaphénylbenzène ne doit pas être particulièrement apte à subir facilement l'addition ; les liaisons les plus actives, 3-4 et 4-5, ont des indices de liaison dont la valeur ne dépasse guère celle du benzène.

Le tableau 18 indique les résultats des calculs effectués dans les deux méthodes.

TABLEAU 18

rs	notation	p_{rs}	$2\Sigma p^*$	B_{rs} (β)	$B_{rs}^*(\beta)$
3 — 4	23	0,678	3,8970	1,422	1,429
4 — 5	22	0,658	3,9908	1,509	1,495

On voit notamment qu'il faut moins d'énergie pour polariser la liaison 3-4 que pour polariser la liaison 4-5. En conséquence, cette première liaison est la plus apte à subir l'addition. Toutefois, vu la faible différence de ces énergies, et prenant en considération la possibilité d'empêchements stériques, la liaison 4-5 pourrait réagir autant que la liaison 3-4 dans les mêmes conditions.

RÉACTIONS DE SUBSTITUTION.

Dans l'hexaphénylbenzène, hydrocarbure aromatique alternant, les charges électriques sur les atomes sont toutes unitaires. Par conséquent, les effets électrostatiques ne peuvent pas jouer sélectivement en faveur d'un quelconque atome. L'énergie de localisation atomique ([36]) E_a est donc bien le critère de réactivité. Nous avons mis au point ([106]) une méthode d'estimation de cette énergie.

La formule de l'hexaphénylbenzène montre a priori que les investigations doivent porter sur les atomes 3, 4, 5.

Le tableau 19 résume les résultats des calculs effectués dans notre méthode ([106]).

TABLEAU 19

r	notation	I	$2\Sigma p$	$E_a^{(r)*}$
3	23	0,442	2,5802	2,376
4	22	0,395	2,6740	2,580
5	22	0,415	2,6336	2,291

L'atome 3 a le plus grand indice de valence libre, pourtant l'énergie de localisation indique que l'atome 5 est plus réactionnel. Dans cette approximation, nous arrivons à une même conclusion à propos de la réactivité du biphényle (tableau 20) et du p-terphényle (tableau 21) où — pour faciliter la comparaison — nous avons adopté comme numérotation des carbones, celle de l'hexaphénylbenzène.

TABLEAU 20

r	notation	I	$2\Sigma p$	$E_a^{(r)*}$
3	23	0,436	2,592	2,419
5	22	0,412	2,640	2,337

TABLEAU 21

r	notation	I	$2\Sigma p$	$E_a^{(r)*}$
3	23	0,438	2,588	2,404
5	23	0,412	2,640	2,337

Les valeurs $E_a^{(r)*}$ du tableau 20 ne s'accordent pas avec celles de SEEL [42] qui attribue la plus grande réactivité à l'atome 3 au lieu de l'atome 5 : $E_a^{(3)} = 2{,}38$; $E_a^{(5)} = 2{,}44$.

L'expérience vérifie les prévisions de nos calculs : si l'action du chlore en présence de pentachlorure d'aluminium donne un mélange des dérivés halogénés du biphényle en 3 et en 5, l'action du brome en solution sulfocarbonique donne le dérivé halogéné en 5 ; dans le paraterphényle, la bromuration, la nitration et les réactions de FRIEDEL et CRAFTS ont lieu sur les carbones 5 [43].

On possède très peu d'indications précises sur la réactivité de l'hexaphénylbenzène. On sait néanmoins que la nitration conduit à un hexanitrohexaphénylbenzène et non à un dodécanitro-hexaphénylbenzène [112]. C'est ce qu'on pouvait prévoir à partir des résultats théoriques que nous avons établis.

TABLEAU 22

	j	Valeurs propres K_i	Vecteurs propres normés l = 1	l = 2	l = 3	l = 4	l = 5	m_i
$\alpha = +1$	5	2,064077	0,154429	−0,473182	0,581423	−0,530920	0,363762	−4,264791
	4	1,155383	0,257102	−0,554153	0,270933	0,470660	−0,576098	−1,624657
(s)	3	−0,504284	0,619595	−0,307143	−0,547641	0,158200	0,443652	0,447826
	2	−1,504667	0,572150	0,288745	−0,097358	−0,554838	−0,521484	1,093376
E_{1g}	1	−2,210510	0,445865	0,539724	0,528350	0,404638	0,258875	1,423722
$\alpha = -1$	5	2,210510	0,445865	−0,539724	0,528350	−0,404638	0,258875	−4,941089
	4	1,504667	0,572150	−0,288745	−0,097358	0,554838	−0,521484	−2,411967
(e)	3	0,504284	0,619595	0,307143	−0,547641	−0,158200	0,443652	−0,577031
	2	−1,155383	0,257102	0,554153	0,270933	−0,470660	−0,576098	0,896448
E_{2g}	1	−2,064077	0,154429	0,473182	0,581423	0,530920	0,363762	1,361511
$\alpha = +2$	5	2,046588	0,113125	−0,457770	0,582473	−0,544698	0,376392	−4,190796
	4	1,108111	0,183122	−0,569164	0,316483	0,454221	−0,579693	−1,532714
(a)	3	−0,755150	0,383546	−0,477457	−0,526156	0,277899	0,520439	0,635227
	2	−1,790324	0,431169	−0,090406	−0,419332	−0,622886	−0,492030	1,236769
A_{1g}	1	−2,609226	0,787816	0,479958	0,328453	0,178245	0,096611	1,579142
$\alpha = -2$	5	2,609226	0,787816	−0,479958	0,328453	−0,178245	0,096611	−7,504374
	4	1,790324	0,431169	0,090406	−0,419332	0,622886	−0,492030	−3,240880
(r)	3	0,755150	0,383546	0,477457	−0,526156	−0,277899	0,520439	−0,930890
	2	−1,108111	0,183122	0,569164	0,316483	−0,454221	−0,579693	0,867727
B_{1g}	1	−2,046588	0,113125	0,457770	0,582473	0,544698	0,376392	1,353879
	2	1,000000	0,707107	−0,707107				−1,333333
(u)	1	−1,000000	0,707107	0,707107				0,800000

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur I. Ottelet du Centre de Calcul numérique de l'Université de Liège qui a bien voulu se charger de calculer les valeurs propres et les vecteurs propres figurant dans ce tableau.

Les tableaux suivants indiquent les coefficients $C_{ji} = \Omega_{ji}$ (cfr. p. 46) des orbitales atomiques φ_i (i = I, ..., 42) dans l'expression des orbitales moléculaires $\Psi^j = \sum_{i=1}^{i=42} C_{ji}\,\varphi_i$, (j = 1, ..., 42), ainsi que leurs coefficients d'énergie respectifs pour l'hypothèse de recouvrement nul (coefficient k) et pour l'hypothèse de recouvrement non nul (coefficient m).

Le premier de ces tableaux est pris pour modèle ; dans les autres tableaux, on rétablira mentalement les indices d'ordre i comme il est indiqué dans ce premier tableau.

TABLEAUX 23

Éléments $\Omega_{1,i}$ (i = I, ..., 42)				k = −2,609226 ; m = 1,579142.		
i = 1	i = 2	3	4	5	6	7
0,321624	0,195941	0,094816	0,051454	0,039441	0,051454	0,094816
i = 8	9	10	11	12	13	14
0,321624	0,195941	0,094816	0,051454	0,039441	0,051454	0,094816
15	16	17	18	19	20	21
0,321624	0,195941	0,094816	0,051454	0,039441	0,051454	0,094816
22	23	24	25	26	27	28
0,321624	0,195941	0,094816	0,051454	0,039441	0,051454	0,094816
29	30	31	32	33	34	35
0,321624	0,195941	0,094861	0,051454	0,039441	0,051454	0,094816
36	37	38	39	40	41	42
0,321624	0,195941	0,094816	0,051454	0,039441	0,051454	0,094816
Éléments $\Omega_{5,i}$				k = −2,210510 ; m = 1,423722		
0,257420	0,311609	0,215697	0,165192	0,149461	0,165192	0,215697
0,128710	0,155804	0,107848	0,082596	0,074730	0,082596	0,107848
−0,128710	−0,155804	−0,107848	−0,082596	−0,074730	−0,082596	−0,170848
−0,257420	−0,311609	−0,215697	−0,165192	−0,149461	−0,165192	−0,215697
−0,128710	−0,155804	−0,107848	−0,082596	−0,074730	−0,082596	−0,170848
0,128710	0,155804	0,107848	0,082596	0,074730	0,082596	0,170848
Éléments $\Omega_{16,i}$				k = −2,210510 ; m = 1,423722		
0	0	0	0	0	0	0
0,222932	0,260862	0,186799	0,143060	0,129437	0,143060	0,186799
0,222932	0,269862	0,186799	0,143060	0,129437	0,143060	0,186799
0	0	0	0	0	0	0
−0,222932	−0,269862	−0,186799	−0,143060	−0,129437	−0,143060	−0,186799
−0,222932	−0,269862	−0,186799	−0,143060	−0,129437	−0,143060	−0,186799

Éléments $\Omega_{29,i}$ k = —2,064077 ; m = 1,361511

0,089159	0,273191	0,237364	0,216747	0,210017	0,216747	0,237364
—0,044579	—0,136595	—0,118682	—0,108373	—0,105008	—0,108373	—0,118682
—0,044579	—0,136595	—0,118682	—0,108373	—0,105008	—0,108373	—0,118682
0,089159	0,273191	0,237364	0,216747	0,210017	0,216747	0,237364
—0,044579	—0,136595	—0,118682	—0,108373	—0,105008	—0,108373	—0,118682
—0,044579	—0,136595	—0,118682	—0,108373	—0,105008	—0,108373	—0,118682

Éléments $\Omega_{30,i}$ k = —2,064077 ; m = 1,361511

0	0	0	0	0	0	0
0,077214	0,236591	0,205563	0,187708	0,181881	0,187708	0,205563
—0,077214	—0,236591	—0,205563	—0,187708	—0,181881	—0,187708	—0,205563
0	0	0	0	0	0	0
0,077214	0,326591	0,205563	0,187708	0,181881	0,187708	0,205563
—0,077214	—0,236591	—0,205563	—0,187708	—0,181881	—0,187708	—0,205563

Éléments $\Omega_{8,i}$ k = —2,046588 ; m = 1,353879

0,046183	0,186883	0,168145	0,157240	0,153661	0,157240	0,168145
—0,046183	—0,186883	—0,168145	—0,157240	—0,153661	—0,157240	—0,168145
0,046183	0,186883	0,168145	0,157240	0,152661	0,157240	0,168145
—0,046183	—0,186883	—0,168145	—0,157240	—0,153661	—0,157240	—0,168145
0,046183	0,186883	0,168145	0,157240	0,153661	0,157240	0,168145
—0,046183	—0,186883	—0,168145	—0,168145	—0,153661	—0,157240	—0,168145

Éléments $\Omega_{2,i}$ k = —1,790324 ; m = 1,236769.

0,176023	—0,036908	—0,121050	—0,179811	—0,200870	—0,179811	—0,121050
0,176023	—0,036908	—0,121050	—0,179811	—0,200870	—0,179811	—0,121050
0,176023	—0,036908	—0,121050	—0,179811	—0,200870	—0,179811	—0,121050
0,176023	—0,036908	—0,121050	—0,179811	—0,200870	—0,179811	—0,121050
0,176023	—0,036908	—0,121050	—0,179811	—0,200870	—0,179811	—0,121050
0,176023	—0,036908	—0,121050	—0,179811	—0,200870	—0,179811	—0,121050

Éléments $\Omega_{17,i}$ k = —1,504667 ; m = 1,093376

0,330330	0,166706	—0,039746	—0,226511	—0,301078	—0,226511	—0,039746
0,165165	0,083353	—0,019873	—0,113255	—0,150539	—0,113255	—0,019873
—0,165165	—0,083353	0,019873	0,113255	0,150539	0,113255	0,019873
—0,330330	—0,166706	—0,039746	—0,226511	—0,301078	—0,226511	—0,039746
—0,165165	—0,083353	0,019873	0,113255	0,150539	0,113255	0,019873
0,165165	0,083353	0,019873	0,113255	0,150539	0,113255	0,019873

Éléments $\Omega_{18,i}$ k = —1.504667 ; m = 1.093376

0	0	0	0	0	0	0
0,286075	0,144372	—0,034421	—0,196164	—0,260742	—0,196164	—0,034421
0,286075	0,144372	—0,034421	—0,196164	—0,260742	—0,196164	—0,034421
0	0	0	0	0	0	0
—0,286075	—0,144372	0,034421	0,196164	0,260742	0,196164	0,034421
—0,286075	—0,144372	0,034421	0,196164	0,260742	0,196164	0,034421

Éléments $\Omega_{31,i}$ k = −1.155383 ; m = 0.896448

0,148437	0,319940	0,110607	−0.129146	−0,332610	−0.192146	0,110607
−0,074218	−,0159970	−0,055303	0,096073	0.166305	0,096073	−0,055303
−0,074218	−0,159970	−0,055303	0,096073	0,166305	0,096073	−0,055303
0,148437	0,319940	0,110607	−0,192146	−0,332610	−0,192146	0,110607
−0,074218	−0,159970	−0,055303	0,096073	0,166305	0,096073	−0,055303
−0,074218	−0,159970	−0,055303	0,096073	0,166305	0,096073	−0,055303

Éléments $\Omega_{32,i}$ k = −1.155383 ; m = 0,896448

0	0	0	0	0	0	0
0,128551	0,277076	0,095789	−0,166403	−0,288049	−0,166403	0,095789
−0,128551	−0,277076	−0,095789	0,166403	0,288049	0,166403	−0,095789
0	0	0	0	0	0	0
0,128551	0,277076	0,095789	−0,166403	−0,288049	−0,166403	0,095789
−0,128551	−0,277076	−0,095789	0,166403	0,288049	0,166403	−0,095789

Éléments $\Omega_{9,i}$ k = −1.108111 ; m = 0,867727

0,074759	0,232360	0,091360	−0,131122	−0,236658	−0,131122	0,091360
−0,074759	−0,232360	−0,091360	0,131122	0,236658	0,131122	−0,091360
0,074759	0,232360	0,091360	−0,131122	−0,236658	−0,131122	0,091360
−0,074759	−0,232360	−0,091360	0,131122	0,236658	0,131122	−0,091360
0,074759	0,232360	0,091360	−0,131122	−0,236658	−0,131122	0,091360
−0,074759	−0,232360	−0,091360	0,131122	0,236658	0,131122	−0,091360

Éléments $\Omega_{6,i}$ k = −1.000000 ; m = 0,800000

0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124

Éléments $\Omega_{13,i}$ k = −1.000000 ; m = 0,800000

0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	−0,204124	−0,204124	0	0,204124	0,204124
0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	−0,204124	−0,204124	0	0,204124	0,204124
0	0	0,204124	0,204124	0	−0,204124	−0,204124
0	0	−0,204124	−0,204124	0	0,204124	0,204124

Éléments $\Omega_{25,i}$ k = −1,000000 : m = 0,800000

0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,249999	0,249999	0	−0,249999	−0,249999
0	0	0,249999	0,249999	0	−0,249999	−0,249999
0	0	0	0	0	0	0
0	0	−0,249999	−0,249999	0	−0,249999	0,249999
0	0	−0,249999	−0,249999	0	0,249999	0,249999

Éléments $\Omega_{26,i}$ — k = −1,000000 : m = 0,800000

0	0	−0,288675	−0,288675	0	0,288675	0,288675
0	0	−0,144337	−0,144337	0	0,144337	0,144337
0	0	0,144337	0,144337	0	−0,144337	−0,144337
0	0	0,288675	0,288675	0	−0,288675	−0,288675
0	0	0,144337	0,144337	0	−0,144337	−0,144337
0	0	−0,144337	−0,144337	0	0,144337	0,144337

Éléments $\Omega_{39,i}$ — k = −1,000000 ; m = 0,800000

0	0	0	0	0	0	0
0	0	−0,249999	−0,249999	0	−0,249999	0,249999
0	0	0,249999	0,249999	0	−0,249999	−0,249999
0	0	o	o	0	0	0
0	0	−0,249999	−0,249999	0	0,249999	0,249999
0	0	0,249999	0,249999	0	−0,249999	−0,249999

Éléments $\Omega_{40,i}$ — k = −1,000000 ; m = 0,800000

0	0	0,288675	0,288675	0	−0,288675	−0,288675
0	0	−0,144337	−0,144337	0	0,144337	0,144337
0	0	−0,144337	−0,144337	0	0,144337	0,144337
0	0	0,288675	0,288675	0	−0,288675	−0,288675
0	0	−0,144337	−0,144337	0	0,144337	0,144337
0	0	−0,144337	−0,144337	0	0,144337	0,144337

Éléments $\Omega_{3,i}$ — k = −0,755150 ; m = 0,635227

0,156581	−0,194921	−0,151888	0,080222	0,212468	0,080222	−0,151888
0,156581	−0,194921	−0,151888	0,080222	0,212468	0,080222	−0,151888
0,156581	−0,194921	−0,151888	0,080222	0,212468	0,080222	−0,151888
0,156581	−0,194921	−0,151888	0,080222	0,212468	0,080222	−0,151888
0,156581	−0,194921	−0,151888	0,080222	0,212468	0,080222	−0,151888
0,156581	−0,194921	−0,151888	0,080222	0,212468	0,080222	−0,151888

Éléments $\Omega_{19,i}$ — k = −0,504284 ; m = 0,447826

0,357732	−0,177329	−0,223573	0,064584	0,256142	0,064584	−0,223573
0,178861	−0,088664	−0,111786	0,032292	−0,128071	0,032292	−0,111786
−0,178861	0,088664	0,111786	−0,032292	−0,128071	−0,033392	0,111786
−0,357723	0,177329	0,223573	−0,064584	−0,256142	−0,064584	0,223573
−0,178861	0,088664	0,111786	−0,032292	−0,128071	−0,032292	0,111786
0,178861	−0,088664	−0,111786	0,032292	0,128071	0,032292	−0,111786

Éléments $\Omega_{20,i}$ — k = −0.504284 ; m = 0,447826

0	0	0	0	0	0	0
0,309797	−0,153571	−0,193620	0,055932	0,221826	0,055932	−0,193620
0,309797	−0,153571	−0,193620	0,055932	0,221826	0,055932	−0,193620
0	0	0	0	0	0	0
−0,309797	0,153571	0,193620	−0,055932	−0,221826	−0,055932	0,193630
−0,309797	0,153571	0,193000	−0,055932	−0,221826	−0,055932	0,193620

Éléments $\Omega_{34,i}$ k = 0,504284 ; m = −0,577030

0	0	0	0	0	0	0
0,309797	0,153571	−0,193620	−0,055932	0,221826	−0,055932	−0,193620
−0,309797	−0,153571	0,193620	0,055932	−0,221826	0,055932	0,193620
0	0	0	0	0	0	0
0,309797	0,153571	−0,193620	−0,055932	0,221826	−0,055932	−0,193620
−0,309797	−0,153571	0,193620	0,055932	−0,221826	0,055932	0,193620

Éléments $\Omega_{33,i}$ k = 0,504284 ; m = −0,577030

0,357723	0,177329	−0,223573	−0,064584	0,256142	−0,064584	−0,223573
−0,178861	−0,088664	0,111786	0,032292	−0,128071	0,032292	0,111786
−0,178861	−0,088664	0,111786	0,032292	−0,128071	0,032292	0,111786
0,357723	0,177329	−0,223573	−0,064584	0,256142	−0,064584	−0,223573
−0,178861	−0,088664	0,111786	0,032292	−0,128071	0,032292	0,111786
−0,178861	−0,088664	0,111786	0,032292	−0,128071	0,032292	0,111786

Éléments $\Omega_{10,i}$ k = 0,755150 ; m = −0,930889

0,156581	0,194920	−0,151884	−0,080222	0,212468	−0,080222	0,151884
−0,156581	−0,194920	0,151884	0,080222	−0,212468	0,080222	−0,151884
0,156581	0,194920	−0,151884	−0,080222	−0,212468	−0,080222	0,151884
−0,156581	−0,194920	0,151884	0,080222	−0,212468	0,080222	−0,151884
0,156581	0,194920	−0,151884	−0,080222	0,212468	−0,080222	0,151884
−0,156581	−0,194920	0,151884	0,080222	−0,212468	0,080222	−0,151884

Éléments $\Omega_{28,i}$ k = 1.000000 ; m = −1,333333

0	0	0,288675	−0,288675	0	0,288675	−0,288675
0	0	0,144337	−0,144337	0	0,144337	−0,144337
0	0	−0,144337	0,144337	0	−0,144337	0,144337
0	0	−0,288675	0,288675	0	−0,288675	0,288675
0	0	−0,144337	0,144337	0	−0,144337	0,144337
0	0	0,144337	−0,144337	0	0,144337	−0,144337

Éléments $\Omega_{27,i}$ k = 1,000000 ; m = −1,333333

0	0	0	0	0	0	0
0	0	−0,249999	0,249999	0	−0,249999	0,249999
0	0	−0,249999	0,249999	0	−0,249999	0,249999
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,249999	0,249999	0	0,249999	−0,249999
0	0	0,249999	−0,249999	0	0,249999	−0,249999

Éléments $\Omega_{42,i}$ k = 1,000000 ; m = −1,333333

0	0	−0,288675	0,288675	0	−0,288675	0,288675
0	0	0,144337	−0,144337	0	0,144337	−0,144337
0	0	0,144337	−0,144337	0	0,144337	−0,144337
0	0	−0,288675	0,288675	0	−0,288675	0,288675
0	0	0,144337	−0,144337	0	0,144337	−0,144337
0	0	0,144337	−0,144337	0	0,144337	−0,144337

Éléments $\Omega_{41,i}$ — k = 1.000000 ; m = −1,333333

0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,249999	−0,249999	0	0,249999	−0,249999
0	0	−0,249999	0,249999	0	−0,249999	0,249999
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,249999	−0,249999	0	0,249999	−0,249999
0	0	−0,249999	0,249999	0	−0,249999	0,249999

Éléments $\Omega_{14,i}$ — k = 1,000000 ; m = −1,333333

0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	−0,204124	0,204124	0	−0,204124	0,204124
0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	−0,204124	0,204124	0	−0,204124	0,204124
0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	−0,204124	0,204124	0	−0,204124	0,204124

Éléments $\Omega_{7,i}$ — k = 1,000000 ; m = −1,333333

0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124
0	0	0,204124	−0,204124	0	0,204124	−0,204124

Éléments $\Omega_{4,i}$ — k = 1,108111 ; m = −1,532714

0,074750	−0,032360	0,091360	0,131122	−0,235658	0,131122	0,091360
0,074759	−0,232360	0,091360	0,131122	−0,235658	0,131122	0,091360
0,074759	−0,232360	0,091360	0,131122	−0,235658	0,131122	0,091360
0,074759	−0,232360	0,091360	0,131122	−0,235658	0,131122	0,091360
0,074759	−0,232360	0,091360	−0,131122	−0,235658	0,131122	0,091360
0,074759	−0,232360	0,091360	−0,131122	−0,235658	0,131122	0,091360

Éléments $\Omega_{21,i}$ — k = 1,155383 ; m = −1,624657

0,148427	−0,319940	0,110607	0,192146	−0,332610	0,192146	0,110607
0,074218	−0,159970	0,055303	0,096073	−0,166305	0,096073	0,055303
−0,074218	0,159970	−0,055303	−0,096073	0,166305	−0,096073	−0,055303
−0,148437	0,319950	−0,110607	−0,192146	0,332610	−0,192146	−0,110607
−0,074218	0,159970	−0,055303	−0,096073	0,166305	−0,096073	−0,055303
0,074218	−0,159970	0,055303	0,096073	−0,166305	0,096073	0,055303

Éléments $\Omega_{22,i}$ — k = 1,155383 ; m = −1,624657

0	0	0	0	0	0	0
0,128551	−0,277076	0,095789	0,166403	−0,288049	0,166403	0,095789
0,128551	−0,277076	0,095789	0,166403	−0,288049	0,166403	0,095789
0	0	0	0	0	0	0
−0,128551	0,277076	0,09578	0,166403	−0,288049	0,166403	0,095789
−0,128551	0,277076	0,095789	0,166403	−0,288949	0,166403	0,095789

Éléments $\Omega_{36,i}$ k = 1,504667 ; m = −2,411966

0	0	0	0	0	0	0
0,286075	−0,144372	−0,034421	0,196164	−0,260742	0,196164	−0,043421
−0,286075	0,144372	0,034421	−0,196164	0,260742	−0,196164	0,043421
0	0	0	0	0	0	0
0,286075	−0,144372	−0,034421	0,196164	−0,260742	0,196164	−0,043421
−0,286075	0,144372	0,034421	−0,196164	0,260742	−0,196164	0,043421

Éléments $\Omega_{35,i}$ k = 1,504667 ; m = −2,411966

0,330330	−0,166706	−0,039746	0,226511	−0,301078	0,226511	−0,039746
−0,165165	0,083353	0,019873	−0,113255	0,150539	−0,113255	0,019873
−0,165165	0,083353	0,019873	−0,113255	0,150539	−0,113255	0,019873
0,330330	−0,166706	−0,039746	0,226511	−0,301078	0,226511	−0,039746
−0,165165	0,083353	0,019873	−0,113255	0,150539	−0,113255	0,019873
−0,165165	0,083353	0,019873	−0,113255	0,150539	−0,113255	0,019873

Éléments $\Omega_{11,i}$ k = 1,790324 ; m = −3,240880

0,176023	0,036908	−0,121050	0,179811	−0,200870	0,179811	−0,121050
−0,176023	−0,036908	0,121050	−0,179811	0,200870	−0,179811	0,121050
0,176023	0,036908	−0,121050	0,179811	−0,200870	0,179811	−0,121050
−0,176023	−0,036908	0,121050	−0,179811	0,200870	−0,179811	0,121050
0,176023	0,036908	−0,121050	0,179811	−0,200870	0,179811	−0,121050
−0,176023	−0,036908	0,121050	−0,179811	0,200870	−0,179811	0,121050

Éléments $\Omega_{5,i}$ k = 2,046588 ; m = −4,190796

0,046183	−0,186883	0,168145	−0,157240	0,153661	−0,157240	0,168145
0,046183	−0,186883	0,168145	−0,157240	0,153661	−0,157240	0,168145
0,046183	−0,186883	0,168145	−0,157240	0,153661	−0,157240	0,168145
0,046183	−0,186883	0,168145	−0,157240	0,153661	−0,157240	0,168145
0,046183	−0,186883	0,168145	−0,157240	0,153661	−0,157240	0,168145
0,046183	−0,186883	0,168145	−0,157240	0,153661	−0,157240	0,168145

Éléments $\Omega_{23,i}$ k = 2,064077 ; m = −4,264791

0,089159	−0,273191	0,237364	−0,216747	0,210017	−0,216747	0,237364
0,044579	−0,136595	0,118682	−0,108373	0,105008	−0,108373	0,118682
−0,044579	0,136595	−0,118682	0,108373	−0,105008	0,108373	−0,118682
−0,089159	0,273191	−0,237364	0,216747	−0,210017	0,216747	−0,237364
−0,044579	0,136595	−0,118682	0,108373	−0,105008	0,108373	−0,118682
0,044579	−0,136595	0,118682	−0,108373	0,105008	−0,108373	0,118682

Éléments $\Omega_{24,i}$ k = 2,064067 ; m = −4,264791

0	0	0	0	0	0	0
0,077214	−0,236591	0,205563	−0,187708	0,181881	−0,187708	0,205563
0,077214	−0,236591	0,205563	−0,187708	0,181881	−0,187708	0,205563
0	0	0	0	0	0	0
−0,077214	0,236591	−0,205563	0,187708	−0,181881	0,187708	−0,205563
−0,077214	0,236691	−0,205563	0,187708	−0,181881	0,187708	−0,205563

Éléments $\Omega_{38,i}$ k = 2,210510 ; m = −4,941089

0	0	0	0	0	0	0
0,222932	−0,269862	0,186799	−0,143060	0,129437	−0,143060	0,186799
−0,222932	0,269862	−0,186799	0,143060	−0,129437	0,143060	−0,186799
0	0	0	0	0	0	0
0,222932	−0,269862	0,186799	−0,143060	0,129437	−0,143060	0,186799
−0,222932	0,269862	−0,186799	0,143060	−0,129437	0,143060	−0,186799

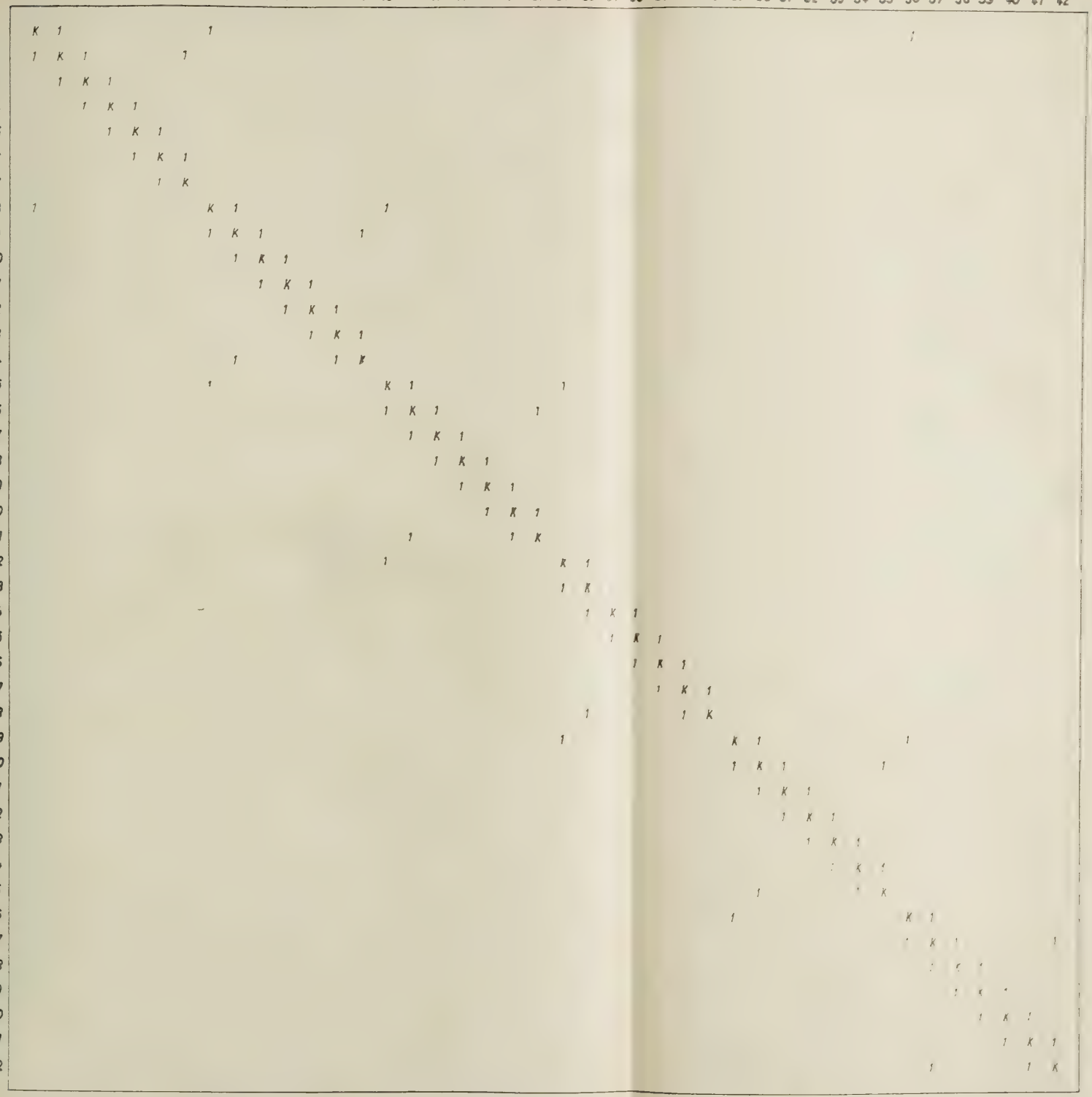
Éléments $\Omega_{37,i}$ k = 2,210510 ; m = −4,941089.

0,257420	−0,311609	0,215697	−0,165192	0,149461	−0,165192	0,215697
−0,128710	0,155804	−0,107848	0,082596	−0,074730	0,082596	−0,107848
−0,128710	0,155804	−0,107848	0,082596	−0,074730	0,082596	−0,107848
0,257420	−0,311609	0,215697	−0,165192	0,149461	−0,165192	0,215697
−0,128710	0,155804	−0,107848	0,082596	−0,074730	0,082596	−0,107848
−0,128710	0,155804	−0,107848	0,082596	−0,074730	0,082596	−0,107848

Éléments $\Omega_{12,i}$ k = 2,609226 ; m = −7,504374

0,321624	−0,195941	0,094816	−0,051454	0,039441	−0,051454	0,094816
−0,321624	0,195941	−0,094816	0,051454	−0,039441	0,051454	−0,094816
0,321624	−0,195941	0,094816	−0,051454	0,039441	−0,051454	0,094816
−0,321624	0,195941	−0,094816	0,051454	−0,039441	0,051454	−0,094816
0,321624	−0,199941	0,094816	−0,051454	0,039441	−0,051454	0,094816
−0,321634	0,195941	−0,094816	0,051454	−0,039441	0,051454	−0,094816

TABLEAUX 23



H

Tableau 24

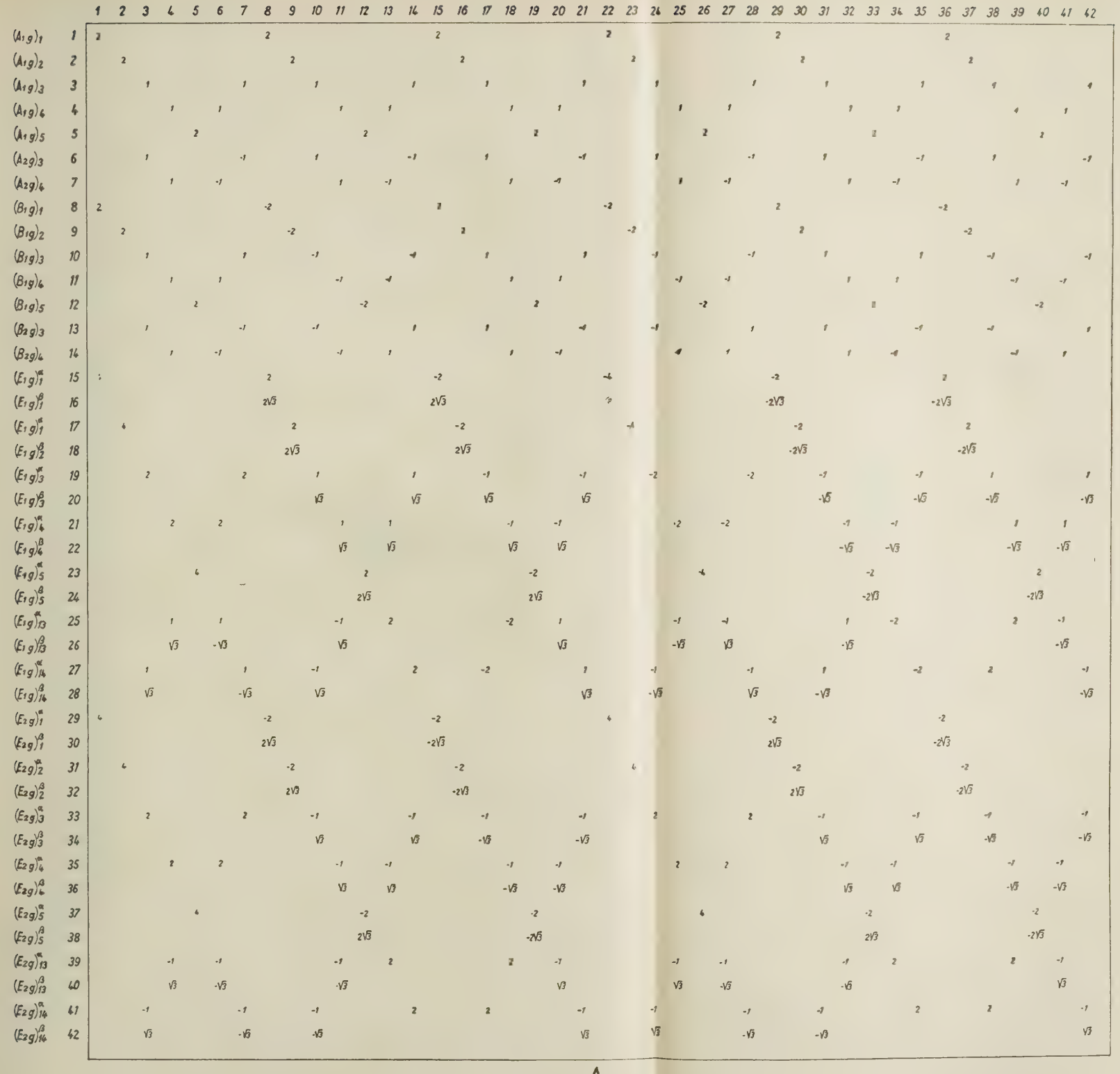
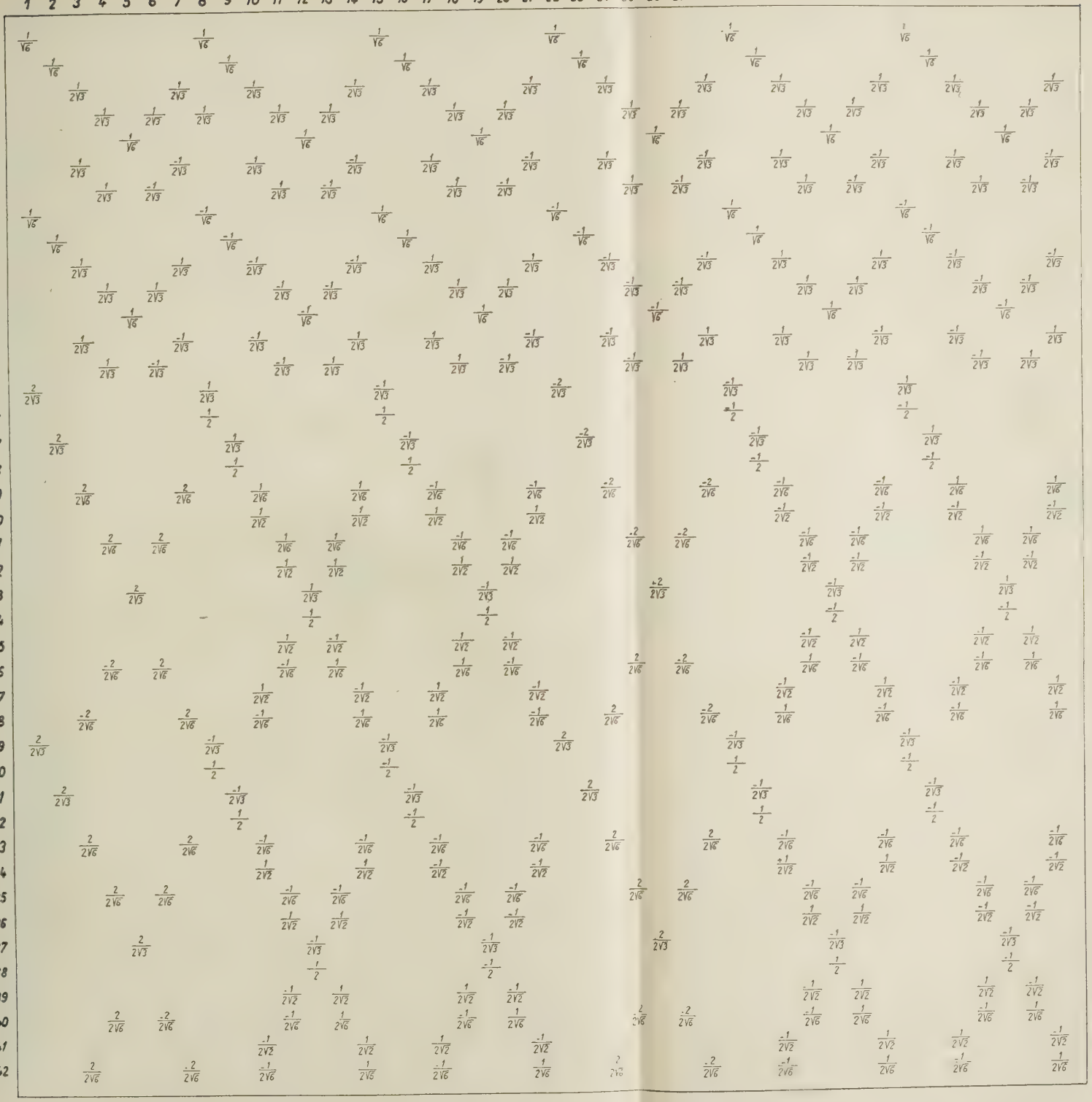
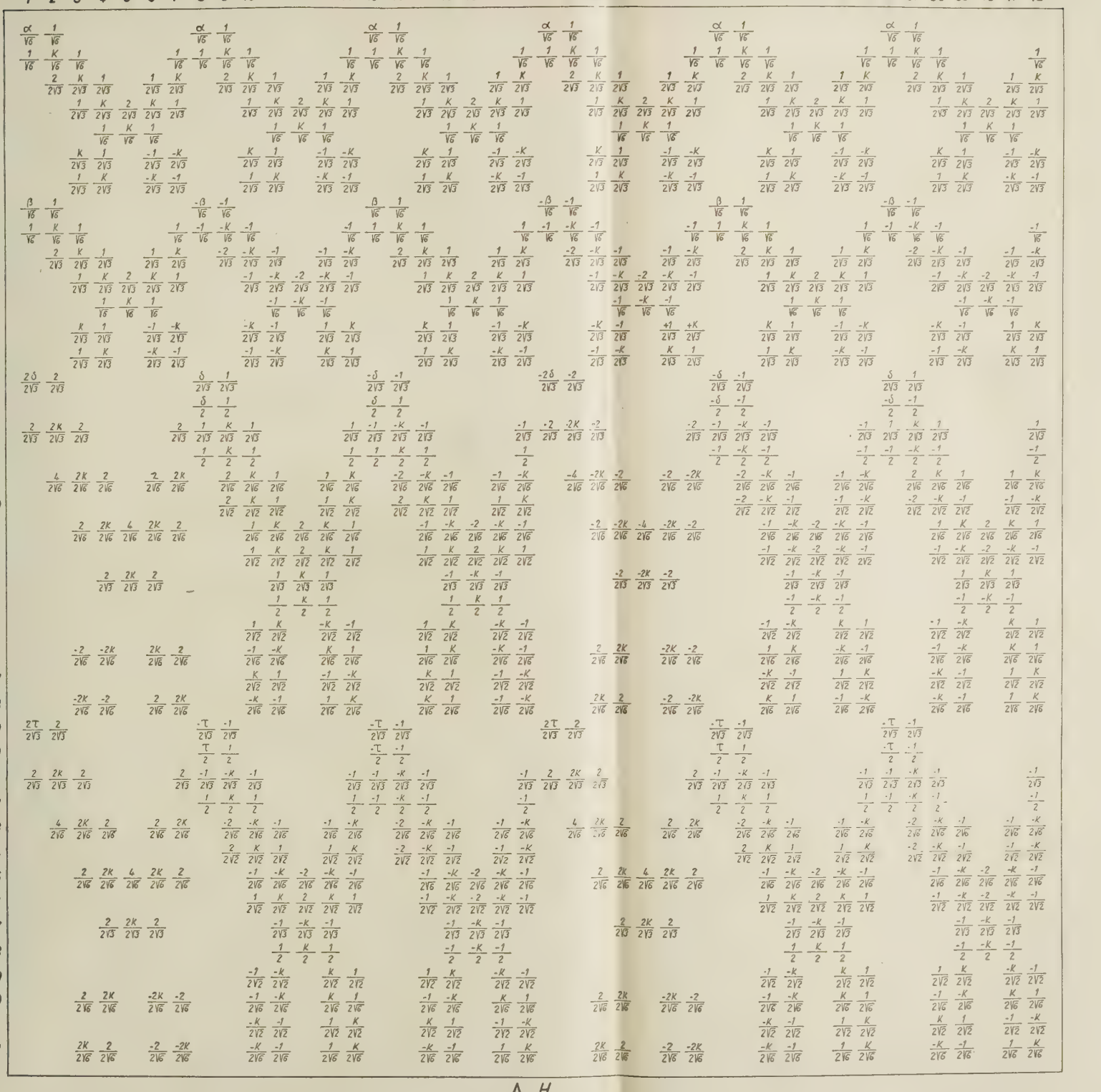


Tableau 25



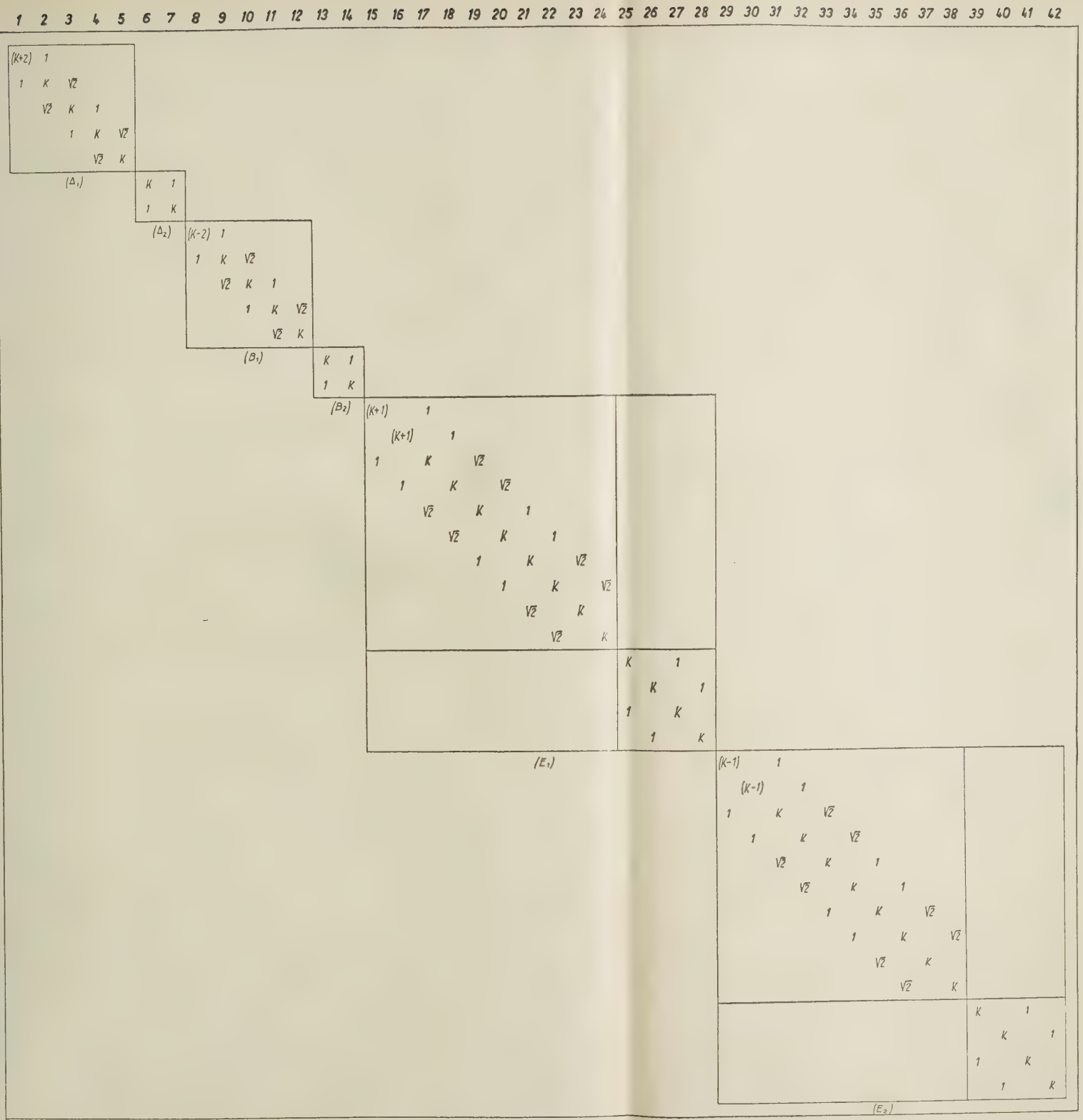
Λ_u

TABLEAU 26



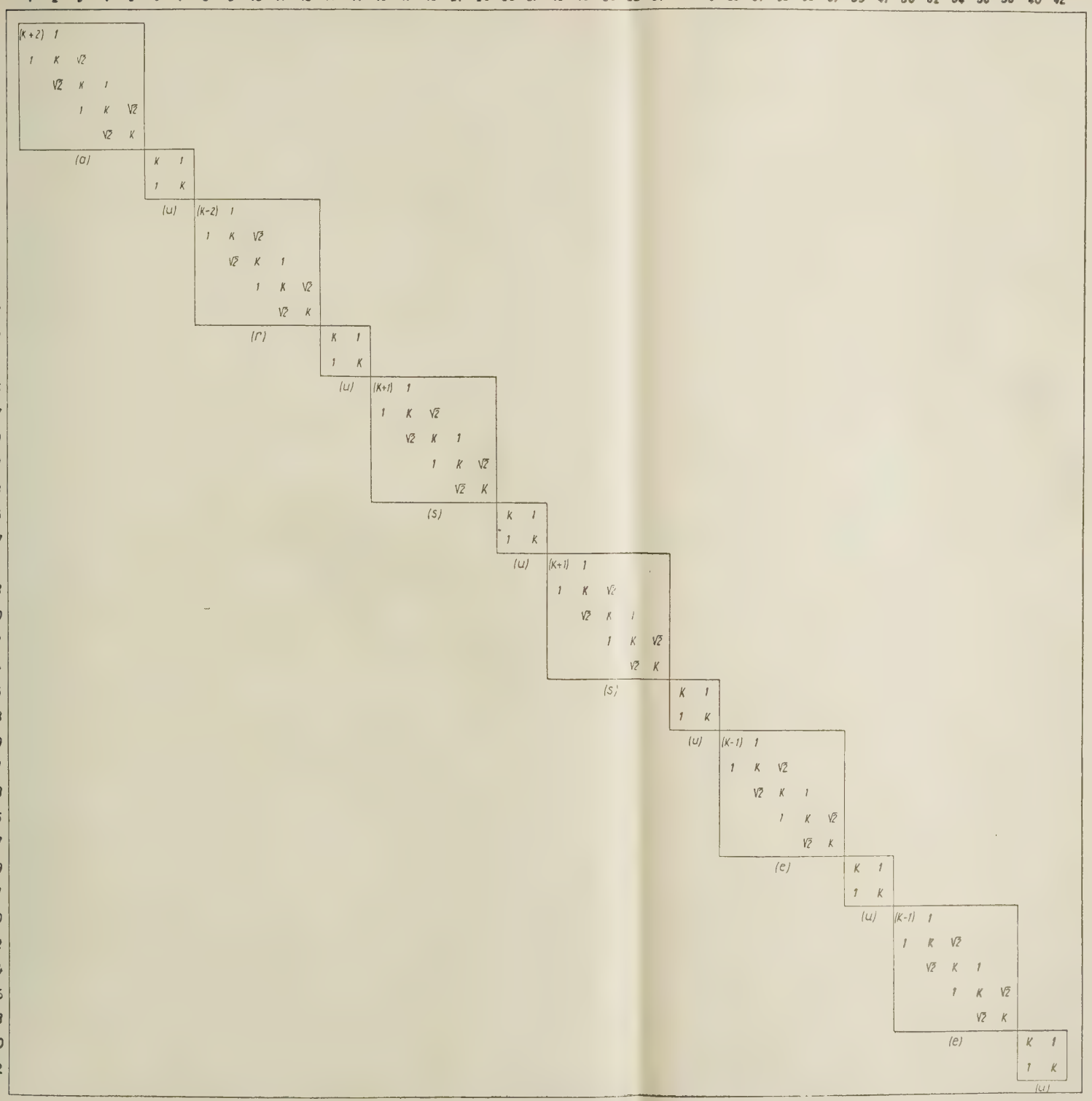
$\Lambda_u H$

TABLEAU 27



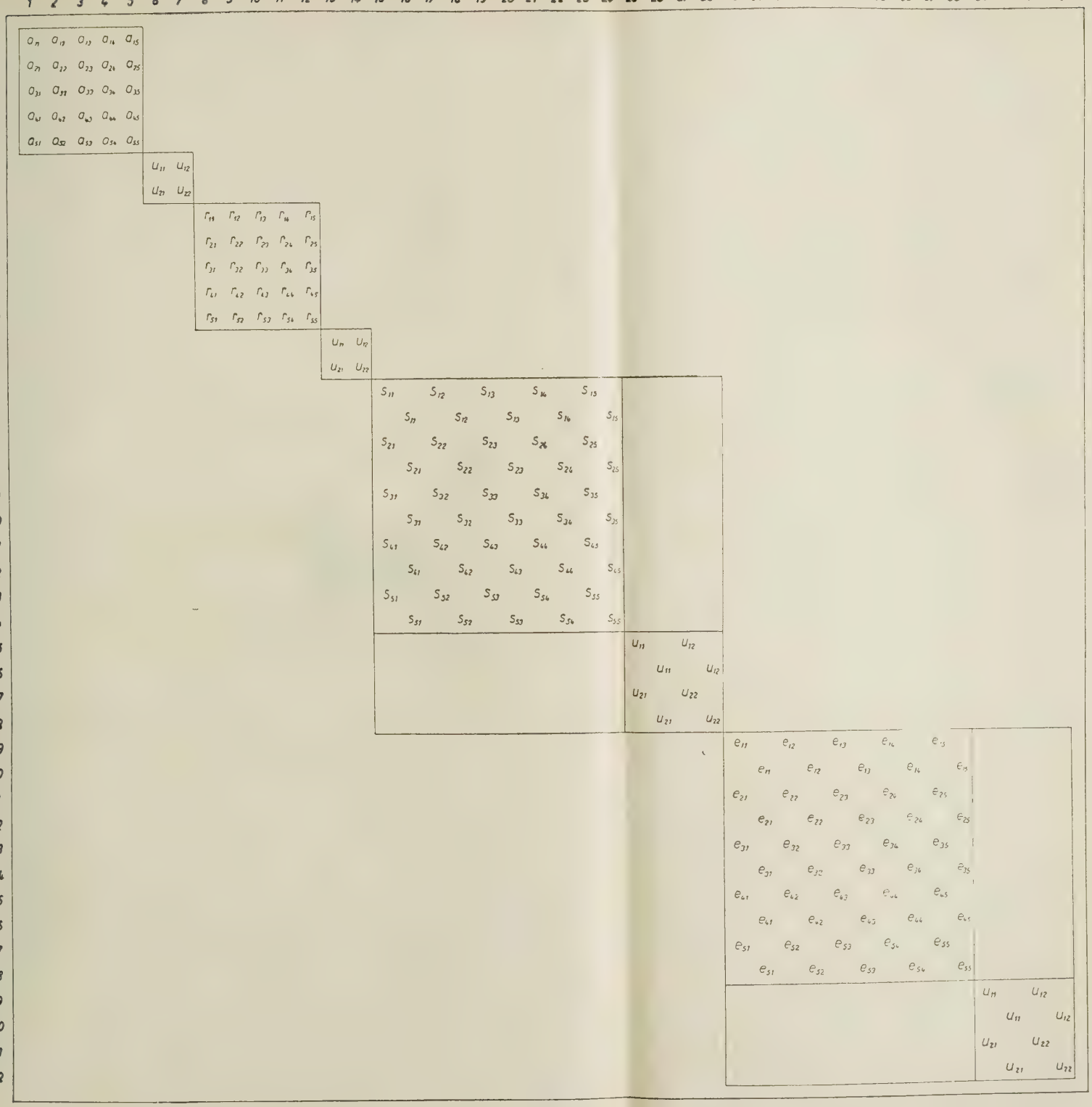
$$\Sigma = \Lambda_u H \Lambda_u^{-1}$$

TABLEAU 28



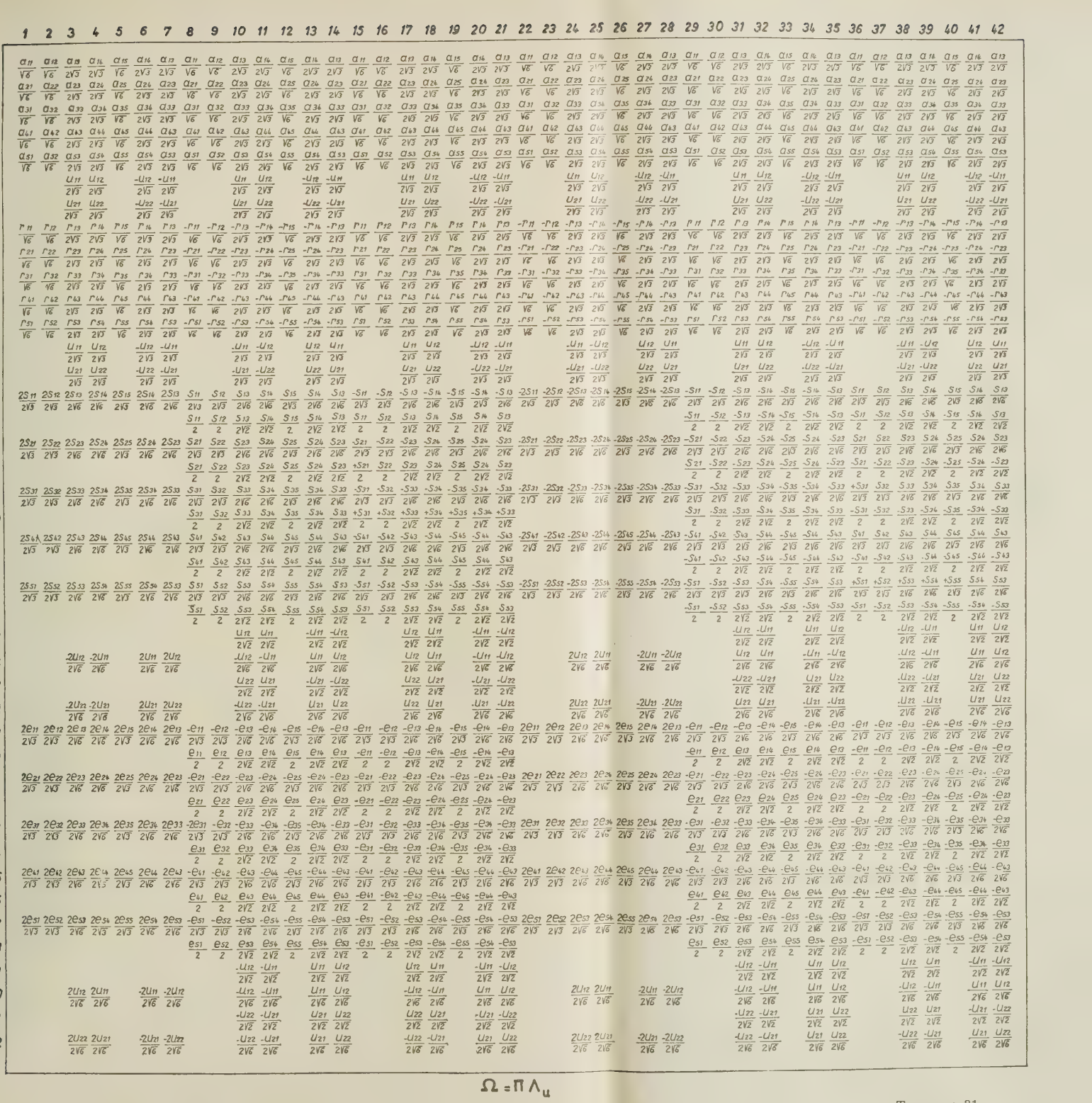
$S \Sigma S^{-1}$

TABLEAU 29



π

TABLEAU 30



$\Omega = \Pi \Lambda_u$

CHAPITRE IV

VALENCES DIRIGÉES ET HYBRIDATION

1. — GÉNÉRALITÉS

Avec Dumas s'ouvre en Chimie l'ère de la théorie de la valence et de la structure moléculaire. C'est à lui qu'on doit en effet la notion de capacité de substitution ou d'addition d'un élément et les formules développées où le trait d'union, symbole de la liaison entre deux atomes, présage nos valences dirigées de la chimie quantique.

Adoptant la théorie forgée par Dumas, van 't Hoff jette l'ébauche de la stéréochimie avec son modèle tétraédrique du carbone.

La découverte de l'électron et l'avènement de la mécanique ondulatoire susciteront les théories qui donneront corps à ces schémas suggestifs.

Lewis montre qu'une liaison covalente se réalise généralement par mise en commun de deux électrons des atomes qu'elle lie.

L'extension à la chimie de l'onde broglienne et du principe d'exclusion de Pauli, est l'œuvre célèbre de Heitler et London ([44]) : la description mathématique de la liaison covalente est née et, avec elle, la chimie quantique d'où sortiront les théories les plus hardies, semences fécondes d'une moisson abondante de faits nouveaux.

Proposant le concept d'hybridation, Pauling ([45]) fonde la théorie des valences dirigées et découvre théoriquement le modèle tétraédrique suggéré par van 't Hoff. Selon cette théorie, dans le cas du méthane CH_4, l'atome de carbone, dans un état de valences approprié, émet quatre orbitales tétraédriques fortement localisées et chimiquement indépendantes que viennent recouvrir les orbitales respectives des quatre atomes d'hydrogène : la symétrie moléculaire n'apparaît donc pas fortuitement, mais elle est fixée ab initio dans l'état valenciel de l'atome. Traduisant le couplage parfait suggéré par Lewis, cette théorie impose l'indépendance des spins associés aux orbitales hybrides et, par conséquent, l'indépendance des orbitales elles-mêmes ; une somme imposante de mesures expérimentales justifie ces vues : la constance des distances interatomiques, des énergies, des moments dipolaires de ces liaisons dans les molécules polyatomiques non conjuguées, permet justement de considérer ces molécules comme une juxtaposition de molécules diatomiques.

Cela suffit-il à légitimer l'intérêt de cette théorie des orbitales dirigées, si on sait par ailleurs que des méthodes expérimentales plus fines, telle la spectrographie, permettent d'établir que, même dans CH_4, la molécule-

type, cette indépendance des orbitales n'est pas totale : « les mouvements des atomes d'hydrogène perpendiculairement à la liaison CH ne sauraient être considérés comme indépendants les uns des autres» écrit BAK [45]. Faut-il, dès lors, renoncer à cette confortable méthode de l'hybridation ainsi qu'à la théorie des orbitales moléculaires localisées de HUND [48], et se rabattre, par exemple, sur la théorie des orbitales délocalisées de MULLIKEN [47] ?

« Bien qu'elles soient apparemment si différentes, ces théories se concilient entre elles lorsqu'on prête attention à la symétrie du déterminant de la partie électronique de la fonction d'onde complète de la molécule. Les liaisons par doublets localisés de HUND sont équivalentes à des liaisons non localisées de MULLIKEN auxquelles on aurait appliqué de faibles contraintes : inversément, les liaisons non-localisées de MULLIKEN sont en fait équivalentes à des liaisons localisées de HUND auxquelles on aurait accordé un certain degré de délocalisation. En partant d'orbitales complètement délocalisées (pour CH_4), dans lesquelles il n'y a pas d'hybridation, notre recherche d'un ensemble équivalent d'orbitales qui seraient approximativement localisées nous a conduit d'abord aux orbitales hybrides tétraédriques de PAULING et, ensuite, à l'hyperconjugaison qui apparaît comme étant une autre manière de décrire la délocalisation ».

Telle est la réponse de COULSON [49] à notre question : elle réhabilite totalement le concept d'hybridation chimique et lui rend une place prépondérante dans la description des liaisons.

En d'autres termes, abandonnant le concept d'hybridation, si on décrit les orbitales non-localisées de CH_4 selon la méthode de MULLIKEN, compte tenu de la symétrie du déterminant, on aboutit à des fonctions d'onde composées chacune de deux termes : le premier, qui décrit une orbitale localisée, réintroduit explicitement l'hybridation, tandis que le deuxième, par sa valeur relativement faible, représente, en quelque sorte, la correction de délocalisation apportée au premier terme.

« L'hybridation des orbitales est un phénomène extrêmement répandu, presqu'universel. On admet aujourd'hui qu'elle a lieu même dans les composés les plus simples et que presque toutes les liaisons chimiques se font en réalité, à l'aide des orbitales mixtes » écrit encore PULLMAN [50] ; selon DUCHESNE [51], on devrait faire appel à ce concept — même au sujet du chlore monovalent — pour interpréter la structure de Cl—C≡N, ce qui n'est pas moins inconcevable que l'hypothèse de l'hybridation admise par PAULING en faveur des molécules diatomiques telles que Na_2, Li_2.

Si nous ajoutons — et ceci par voie de corollaire — que l'hybridation est la théorie qui sauvegarde le mieux le concept de liaison localisée au sens de Lewis, que par surcroit cette théorie, moyennant une légère correction (relation 209 p. 127), reste encore adaptée à décrire les liaisons faiblement délocalisées, nous aurons ainsi indiqué son importance et laissé

entrevoir la dépendance qui existe entre la symétrie et la structure des orbitales, ce qui permet d'augurer qu'on puisse déduire des informations considérables sur l'une quand on possède des informations sur l'autre. Et c'est précisément sur cette propriété que se fonde l'objet du présent chapitre, car, en principe, dès que la valence est supérieure à quatre, la théorie de PAULING — ainsi que le fait remarquer justement DAUDEL [52] — cesse de donner des résultats précis, au point que, selon PAULING [53] lui-même, ni la théorie de la valence cinq ni celle de la valence huit, par exemple, n'ont été faites selon ces vues. C'est le rôle de la théorie des groupes d'apporter — comme nous allons le montrer — une solution à ce problème.

2. — THÉORIE ET CALCULS DES ORBITALES HYBRIDES

En vue de situer notre théorie dans les méthodes en cours, nous donnons quelques précisions sur celles-ci.

La méthode de Pauling

Si r, θ, φ désignent les coordonnées sphériques d'un électron par rapport au noyau atomique X, la fonction d'onde atomique Φ, qui décrit cet électron dans l'hypothèse hydrogenoïde [54] ou selon l'interaction de type THOMAS-FERMI [55], prend la forme

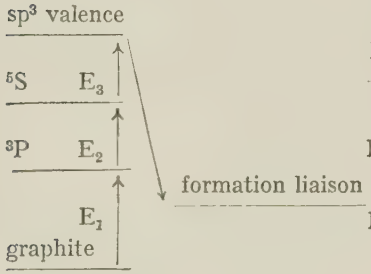
$$\Phi\ (r,\ \theta,\ \varphi) = \bar{R}_{nl}\ (r).\ A_{lm}\ (\theta,\ \varphi), \qquad (120)$$

où R (r), fonction radiale, ne dépend que des nombres quantiques n et l, et où A_{lm}, fonction angulaire, est entièrement déterminée par la connaissance des nombres l et m. L'énergie de l'électron ne dépend que des nombres quantiques n et l. L'atome Y, qui s'approche de l'atome X pour former la liaison X-Y, polarise X en sorte que l'orbitale électronique de X, par l'intermédiaire de laquelle s'établira la liaison, soit une combinaison linéaire d'orbitales dégénérées de type (120) : ceci postule l'existence d'une dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales participant à cette combinaison. Dans l'état normal, cette condition de dégénérescence n'est pas nécessairement remplie, mais PAULING affirme que les électrons «inférieurs» peuvent être promus sur des orbitales de plus grande énergie, l'énergie d'excitation devant être compensée par l'énergie de la nouvelle liaison X-Y. C'est le cas pour le carbone atomique dont l'état normal ^3P, $[(1s)^2, (2s)^2, 2p_x, 2p_y]$, est manifestement bivalent si on considère la loi de HUND ; l'état excité correspondant au quintuplet ^5S, $[(1s)^2, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z]$, doit être atteint pour réaliser la condition de dégénérescence. On considère que l'énergie correspondant à la transition $^3P \rightarrow {}^5S$, atteint 96 kcal/mole [57].

A ce stade, l'électron 2s a une énergie suffisante pour que son orbitale

puisse être combinée linéairement avec les trois orbitales 2p. L'état de valence — où les quatre électrons sont distribués dans des orbitales hybrides — est atteint à partir de l'état ^5S, moyennant une énergie d'excitation supplémentaire. D'après les calculs de VOGE ([58]) et VAN VLECK ([59]), l'énergie de cet état de valence est d'environ 7 eV supérieure à l'état triplet ^3P, soit donc, d'environ 3 eV supérieure à l'état ^5S. La formation de quatre liaisons est possible dans cet état de valence ; dès lors, l'énergie est considérablement diminuée.

Le schéma suivant, dû à COULSON ([60]), illustre bien la situation en indiquant les différents niveaux d'énergie pour la realisation des liaisons tétraédriques à partir du graphite.



En vue de déterminer les combinaisons linéaires (hybrides), PAULING fait remarquer que les orbitales stables d'un atome qui peuvent former des liaisons, ne diffèrent guère entre elles pour ce qui est de la manière dont elles dépendent de r : en conséquence, le terme radial R (r) est considéré comme constant ([61]), et les calculs sont effectués en ne retenant que la partie angulaire de la fonction d'onde (120). Dans ce cas, PAULING définit la *force orbitaire* : *c'est la valeur maximum de la fonction angulaire normée à* 4π. Par exemple, les forces orbitaires F des orbitales s, p, d_{xy} valent respectivement 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{15}/2$.

Le postulat de base de PAULING propose que la force d'une orbitale ainsi définie soit une mesure de la capacité de cette orbitale à former une liaison. Il a montré ([62]) plus tard qu'en fait cette proposition est vérifiée dans le cas d'un hybride de forme

$$\Psi = \Psi(s) + \lambda \Psi(p). \qquad (121)$$

A ce propos, la courbe E (λ) exprimant les énergies E des liaisons chimiques formées par recouvrement de deux pareils hybrides, en fonction du taux λ de participation des orbitales Ψ (p) est pratiquement identique à la courbe $F^2(\lambda)$ exprimant le carré de la force orbitaire F en fonction de λ. Il est donc licite ([63]), *dans ce cas*, de poser pour une liaison A-A

$$E = k\, F_A^2 \qquad (122)$$

Comme corollaire, avec deux hybrides différents, de forces respectives F_A et F_B, on aurait :

$$E = k F_A F_B . \qquad (123)$$

La relation (123) suggère que l'énergie de liaison A-B soit la moyenne géométrique des énergies respectives des liaisons A-A et B-B.

En fait, tout écart à cette formule traduit, dans cette situation, la coexistence de formes ioniques et covalentes. Et c'est précisément la différence entre la mesure expérimentale de l'énergie de liaison et la valeur calculée avec la considération faite à propos de (123), qui supporte — selon une remarque de GLASSTONE ([64]) — l'hypothèse de PAULING qui sert à définir l'électronégativité des éléments.

Rien ne permet d'affirmer, d'une manière générale, que les fonctions $E(\lambda)$ et $F(\lambda)$ sont liées par une simple relation de la forme

$$E(\lambda) = k F^2 (\lambda).$$

Même dans le cas relativement simple d'une liaison C-H, où cette relation prend la forme

$$E(\lambda) = k F (\lambda),$$

rien ne permet de prévoir la valeur qu'il faut attribuer à k selon λ, c'est-à-dire selon le mode d'hybridation en vue.

C'est pour cette raison que nous avons limité le postulat de PAULING à ce qu'il a d'essentiel ; nous le formulons dans la seule proposition suivante : les orbitales atomiques dégénérées étant imposées, les hybrides sont les combinaisons linéaires orthonormées de ces orbitales atomiques, qui sont maxima pour les directions valencielles (directions des liaisons).

Dans ce travail, chaque fois qu'il sera question du postulat de PAULING, c'est uniquement à cette proposition que nous ferons allusion.

Si nous admettons en outre cette autre proposition qu'une valeur élevée de la force orbitaire est une condition nécessaire à la stabilité de l'hybride, nous n'en déduirons pas — nous venons d'en voir les raisons — une mesure simple de l'énergie de la liaison éventuellement formée à parter de cet hybride.

Lorsqu'on accorde quelque attention aux fonctions d'onde hybrides obtenues selon ces idées, on constate qu'elles sont fortement localisées et que leur force orbitaire est considérablement plus élevée, en principe, que celles des orbitales atomiques sur lesquelles elles sont construites.

En conclusion, les directions, vers lesquelles pointent les orbitales hybrides, sont balayées par un « flux électronique » intense et les liaisons par couplage électronique parfait seront d'autant mieux réalisées que d'autres hybrides (ou d'autres orbitales valencielles) viendront recouvrir le plus fidèlement ces orbitales respectives.

Tels sont le postulat et les idées de PAULING sur lesquels se sont édifiés des concepts cohérents dans le domaine de la valence, y compris la stéréochimie des composés tétraédriques, quadratiques, octaédriques, la force des liaisons et les prévisions concernant la structure chimique, que des expériences, utilisant la spectrographie, la diffraction et les effets magnétiques, ont pleinement justifiés.

Ces idées se concrétisent dans les relations suivantes. Considérons un atome possédant n liaisons hybrides Ψ_j (j = 1, ..., n) construites sur n orbitales atomiques Ψ_i (θ, φ) (i = 1, ..., n). On a

$$\Psi_j = \sum_{i=1}^{n} a_{ji} \Psi_i (\theta, \varphi) \quad (j = 1, ..., n). \tag{124}$$

Les conditions de normation et d'orthogonalité (cette dernière traduit le principe d'indépendance de spin considéré au § 1) sont résumées en la relation

$$\int \Psi_k \Psi_l \, d\tau = \delta_{kl} \quad (k, l = 1, ..., n), \tag{125}$$

où δ_{kl} est le symbole de Kronecker.

En tenant compte de ces conditions, on exprime ensuite l'idée de maximum que contient la définition de la force orbitaire de Ψ_j. A cette fin, posons la relation

$$\Lambda_j = \Psi_j - \lambda (\Sigma_i a_{ji}^2 - 1),$$

où λ est un paramète indéterminé.

Le postulat de Pauling s'exprime par ces relations

$$\frac{\delta \Lambda_j}{\delta a_{ji}} = 0, (i = 1, ..., n) ; \frac{\delta \Lambda_j}{\delta \lambda} = 0. \tag{126}$$

Lorsqu'elles sont en nombre suffisant, ces relations permettent, en principe, de calculer les coefficients a_{ij}, et de déterminer ensuite les directions valencielles et les forces orbitaires : c'est le cas notamment pour le carbone tétraédrique. Mais dès que la valence dépasse 4, cette méthode cesse ([52]) de donner des résultats précis. Du reste, les calculs sont tellement inextricables qu'on doit apporter certaines hypothèses simplificatrices que nous allons rencontrer.

La méthode de Hultgren ([5])

Selon la remarque de HULTGREN, pour n hybrides construits sur des orbitales atomiques s, p, d, il faut déterminer 3 n + 2 paramètres, et on dispose à cette fin de n (n—1)/2 équations d'orthogonalité. Malheureusement, ces

équations sont compliquées : dans leur forme générale, elles contiennent jusqu'à 46 termes et 11 paramètres. Un tel système est pratiquement inextricable ([65]).

L'hypothèse introduite par HULTGREN simplifie considérablement ce problème. Selon cette théorie, les orbitales hybrides recherchées doivent être symétriques par rapport à la direction qui sert à définir leurs forces orbitaires respectives ; cette nouvelle condition permet de fixer à priori la valeur de certains paramètres inconnus, ce qui entraîne une simplification considérable. Dans l'exemple évoqué ci-dessus, le nombre de termes d'orthogonalité tombe de 46 à 9 et le nombre de paramètres, de 11 à 6 ; en outre, les directions de force orbitaire sont facilement calculables.

De telles hypothèses définissent les « orbitales cylindriques » de HULTGREN.

De nombreuses configurations peuvent être décrites valablement par cette méthode ; ainsi notamment, les structures hexavalentes du type de l'octaèdre régulier ($PtCl_6^{--}$).

Une contre-partie de la simplification à la théorie de PAULING, obtenue dans l'hypothèse des orbitales cylindriques, réside dans la limitation imposée à cette théorie : ainsi, il ne peut exister plus de six orbitales hybrides cylindriques équivalentes qui soient mutuellement orthogonales. En d'autres termes, la méthode cesse d'être applicable à partir de la valence six.

La théorie de Daudel-Bucher ([52])

Les électrons sont décrits dans les conditions imposées par PAULING, mais cette théorie n'impose pas aux orbitales la condition d'orthogonalité qui est pratiquement la source des difficultés de calcul dans les méthodes précédentes.

Dans cette approximation, on impose aux orbitales hybrides de posséder, dans une certaine direction, le plus grand maximum possible ; la direction correspondante est considérée comme étant un axe de liaison. Les calculs montrent que pour déterminer ces axes de liaison, on doit former l'expression

$$\varrho = \{ \Sigma [\Psi_k (\theta_0 , \varphi_0)]^2 \}^{1/2}, \qquad (127)$$

où les $\Psi_k (\theta_j, \varphi_0)$ sont les orbitales des électrons de valence. On définit ainsi, en coordonnées polaires, une certaine surface ; les axes de liaison de l'atome coïncident avec certains axes de symétrie de la surface.

Il est assez raisonnable de penser que les maxima de ϱ seront obtenus lorsque l'argument (θ_0 , φ_0) définira un axe de symétrie de surface, puisque les fonctions d'onde atomiques sont sphériques.

Ainsi, il résulte que la différence essentielle entre les orbitales de PAULING et celles de DAUDEL-BUCHER, réside dans le fait que, pour les trouver, PAULING leur impose d'être orthogonales d'abord et ensuite aussi grandes que

possible, tandis que DAUDEL les rend d'abord maxima et ensuite aussi orthogonales que possible.

Bien qu'elle néglige totalement le principe d'indépendance de spin, que nous avons signalé plus haut (p. 65, p. 70), la théorie de DAUDEL-BUCHER prévoit, notamment à propos des valences cinq et six, des résultats que l'expérience confirme. Toutefois, pour la valence huit, les orbitales obtenues selon cette voie « ne semblent pas correspondre à des configurations stables » ([66]).

La méthode de Kimball ([67])

Le problème de la détermination des orbitales hybrides serait considérablement simplifié si on disposait de règles de sélection pour les orbitales atomiques. Ainsi, par exemple, dans l'étude de la valence cinq, on doit construire des orbitales hybrides en n'utilisant que cinq des neuf orbitales atomiques disponibles.

La méthode de KIMBALL permet d'atteindre cet objectif. Selon cette méthode, on considère que si les hybrides possèdent un groupe de symétrie, les opérations de symétrie induisent dans ces hybrides une représentation réductible ; de même, dans les orbitales atomiques. On retiendra parmi ces dernières orbitales, celles qui sont associées à des représentations irréductibles figurant dans l'analyse de la représentation des hybrides.

« Cette méthode ne permet ni de décrire les hybrides ni de prédire les configurations électroniques qui se réaliseront » écrit KIMBALL ([68]), mais elle simplifie le problème en donnant, pour chaque groupe, la liste des orbitales atomiques à retenir pour constituer les hybrides.

La méthode de Garnir-Toussaint ([69])

On peut dire que cette autre méthode de la théorie des groupes est complémentaire de celle de KIMBALL, en ce sens qu'elle a permis à ses auteurs de retrouver les matrices de PAULING (équations 124) à partir d'une configuration et d'un mode d'hybridation préalablement déterminés. Ces auteurs ont démontré que la matrice de PAULING est la matrice inverse de celle qui effectue la transformation canonique (3) de la représentation induite dans les hybrides par les opérations de symétrie du groupe.

Critère du recouvrement maximum ([70]) ([71])

L'excellent accord que nous constaterons généralement dans ce travail — entre les résultats théoriques basés sur le critère de force selon PAULING et les résultats des mesures expérimentales, peut être invoqué comme garant de la validité même de ce critère de force.

Toutefois, ce critère de PAULING paraît moins satisfaisant (*) dans certains cas que le critère de recouvrement introduit récemment par MACCOLL ([70]) : par exemple, pour prédire le rapport des énergies des liaisons CH dans CH_4, C_2H_4, C_2H_2.

D'après MACCOLL, on peut prendre comme mesure de la force d'une liaison AB formée par le recouvrement de deux orbitales Ψ_A et Ψ_B, l'intégrale S définie par la relation $S = \int \Psi_A \Psi_B \, d\tau$; les orbitales Ψ_A et Ψ_B étant orientées mutuellement en sorte qu'elles aient le même signe dans la région de l'espace de configuration où le recouvrement est important.

Dans le genre de problème que nous étudions, ce concept ne peut être utilisé qu'en vue d'une précision éventuellement souhaitée sur l'un ou l'autre point établi sur la base du postulat de PAULING : même dans ce cas, les calculs sont très compliqués.

3. — EXTENSION DE LA MÉTHODE DE PAULING, BASÉE SUR LA THÉORIE DES GROUPES

Principes

La méthode, avec laquelle nous faisons l'étude de la valence cinq et huit dont les hybrides de PAULING n'ont pas encore été décrits, utilise conjointement les principes des méthodes de PAULING, KIMBALL et GARNIR, de sorte qu'en réalisant une synthèse à certains égards, elle puisse remédier aux insuffisances de chacune d'elles prises séparement. Le rôle tenu par la théorie des groupes est primordial ; nous avions annoncé déjà (p. 65) qu'il existe une relation entre les propriétés de symétrie et la structure des hybrides ; il est possible maintenant d'étayer ce point de vue en formulant l'expression de cette dépendance.

Nous pouvons accéder à l'étude de l'hydridation par plusieurs voies, selon la considération que l'on fait des trois paramètres fondamentaux, qui sont :

le groupe que possèdent les hybrides,
le mode d'hybridation dans ce groupe,
les directions et forces valencielles.

On peut interpréter les résultats d'expérience.

Dans cette attitude, on connaît le premier et le troisième paramètres ; on porte les investigations sur le mode d'hybridation, sur l'état de valence.

(*) Nous rapportons cette objection qui nous paraît dériver en fait d'un emploi abusif du postulat de Pauling. Considéré dans la forme que nous lui avons donnée (page 69), le postulat de Pauling n'a pas pour objet de prédire ce rapport des énergies de liaisons.

On peut prévoir les faits d'expériences.

A cette fin, on peut procéder de la manière suivante :

a) faire un choix plausible de groupes : par exemple, en valence cinq, C_{3v}, D_{3h}, C_{4v}, C_{5v}, D_{5h}.

b) considérer les types d'hybridation compatibles avec chaque groupe.

c) appliquer le critère de force selon PAULING.

d) retenir la structure qui donne — dans des conditions acceptables d'hybridation — les forces les plus élevées pour les hybrides.

On voit évidemment que cette seconde manière de procéder constitue — lorsque le résultat expérimental est connu — une méthode de discussion de la validité du postulat de PAULING ; on peut en effet se poser les questions :

1) la structure expérimentale vérifie-t-elle le postulat de PAULING?

2) Le postulat de PAULING suffit-il dans ces conditions pour prévoir la structure expérimentale?

Les pages suivantes présentent un exposé de l'application systématique de ces principes à l'étude des orbitales hydrides de la valence cinq et de la valence huit. Au terme de cette étude, il nous sera possible d'apporter les réponses aux questions que nous venons de poser ci-dessus.

Il nous faudra enfin revoir la théorie générale de l'hybridation à la lumière de ces informations nouvelles.

Calculs

Considérons que la configuration moléculaire provoquée par l'hybridation possède le groupe G et qu'une opération R_i provoque la permutation P_i des liaisons.

Les hybrides Ψ_i ($i = 1, ..., n$) sont — d'après PAULING — des combinaisons linéaires orthonormées des orbitales électroniques atomiques φ_i ($i = 1, ..., n$) qui subissent la permutation P_i lorsque l'opération R_i, appliquée aux orbitales φ_i, induit des représentations irréductibles (*).

En d'autres termes, les hybrides (128) sont tels que la relation (130) soit vérifiée, si nous imposons aux orbitales φ_i la condition (129).

$$\vec{\Psi} = A\,\vec{\varphi}. \tag{128}$$

$$R_i\,\vec{\varphi} = \Lambda\, P_i\, \Lambda^{-1}\,\vec{\varphi}. \tag{129}$$

Les matrices P_i ($i = 1, ..., g$) engendrées par les g opérations R_i du groupe

(*) En fait Pauling n'utilise pas la théorie des groupes ; c'est nous, qui traduisons sa pensée dans le langage de la théorie des groupes.

G (R_i désigne aussi l'opérateur), définissent une représentation Ξ que Λ ramène à la forme canonique (Chap. I, p. 11)

$$R_i \vec{\Psi} = P_i \vec{\Psi} = P_i A \vec{\varphi}. \tag{130}$$

En portant (129) en (128) et en exprimant l'identité avec (130), on a (133) :

$$R_i \vec{\Psi} = A \Lambda P_i \Lambda^{-1} \vec{\varphi}, \tag{131}$$

$$R_i \vec{\Psi} = P_i A \vec{\varphi}, \tag{132}$$

$$A \Lambda P_i \Lambda^{-1} = P_i A. \tag{133}$$

D'où il résulte que

$$A = \Lambda^{-1}. \tag{134}$$

Nous en déduisons que les orbitales des liaisons hybrides $\vec{\Psi} = \vec{\Lambda^{-1}} \vec{\varphi}$ *forment un ensemble orthonormé appartenant au module des fonctions construites sur une base d'orbitales atomiques sphériques, en sorte que* $R_i \vec{\Psi} = P_i \vec{\Psi}$ *et* $R_i \vec{\varphi} = \Lambda P_i \Lambda^{-1} \vec{\varphi}$ *soient vérifiées simultanément ; les matrices* P_i ($i = 1, ..., g$) *engendrées par les opérations de symétrie* R_i *du groupe attribué à la molécule, définissent la représentation* Ξ *que* Λ *ramène à la forme canonique* (*).

Exprimons le critère de force de ces hybrides, selon le postulat de PAULING. Les fonctions d'onde atomiques étant écrites en coordonnées cartésiennes, formons les fonctions (135) et déterminons les paramètres x_i, y_i, z_i, λ_i par la relation (136). On a

$$\Phi_i = \Psi_i + \lambda_i (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 - 1) \quad (i = 1, ..., n) \tag{135}$$

et

$$\frac{\delta \Phi_i}{\delta x_i} = \frac{\delta \Phi_i}{\delta y_i} = \frac{\delta \Phi_i}{\delta z_i} = \frac{\delta \Phi_i}{\delta \lambda_i} = 0. \tag{136}$$

L'angle valenciel θ_{kj} entre deux hybrides quelconques Ψ_k et Ψ_j est déterminé par la relation suivante :

$$\cos \theta_{kj} = x_k x_j + y_k y_j + z_k z_j. \tag{137}$$

La force F_i est définie par la fonction

$$F_i = \Psi_i (x_i, y_i, z_i). \tag{138}$$

(*) On trouvera un développement théorique de cette matière au paragraphe 6 de ce chapitre.

Représentations Ξ, Π induites dans les hybrides

Nous devons distinguer deux types d'orbitales de liaison :

a) les orbitales σ, symétriques par rapport à l'axe de liaison (axe « valenciel »),

b) les orbitales π, antisymétriques par rapport à l'axe de liaison.

Dans les molécules polyatomiques, l'existence de liaisons π est liée à la présence d'orbitales p sur les atomes externes : ces orbitales p doivent être perpendiculaires aux liaisons σ ; on peut compter, sur chaque atome, au maximum deux orbitales répondant à ces conditions.

On peut considérer une représentation globale T associée aux liaisons σ et π. La formule de WIGNER (72) permet de calculer ses caractères. Une opération de symétrie R_i peut être considérée comme une rotation d'angle φ_i autour d'un certain axe, suivie éventuellement d'une symétrie par rapport à un point de celui-ci. Le caractère de R vaut donc

$$\chi(R_i) = \pm \varrho (1 + 2 \cos \varphi_i). \qquad (139)$$

Dans cette formule, ϱ désigne le nombre de points invariants pour R_i et le signe « moins » est utilisé si la rotation est suivie de la symétrie par rapport à un plan ou un point.

Ainsi, par exemple, le tableau (32) détaille les calculs pour la détermination des caractères respectifs $\chi(R_i)$ pour l'identité E, l'inversion I et la symétrie par rapport à un plan σ.

R_i	φ	$\pm$	χ
E	0	+	3ϱ
I	0	—	-3ϱ
σ	π	—	ϱ

L'extension de la formule (139) à toutes les classes permet de déterminer les caractères de la représentation T.

La représentation Ξ (voir p. 75) associée aux liaisons σ se détermine très facilement : le caractère d'une matrice quelconque de Ξ est égal au nombre d'atomes (non compris l'atome central) invariants pour l'opération de symétrie correspondante.

Les représentations irréductibles en excès dans T par rapport à Ξ sont associées aux liaisons π. Les caractères de cette représentation (que nous désignons par Π) sont définis donc par les relations suivantes :

$\chi_i(\Pi) = 2 \varrho \cos \varphi_i$, pour une rotation pure.

$\chi_i(\Pi) = -2 \varrho (1 + \cos \varphi_i)$, pour une rotation suivie d'une symétrie (I ou σ).

Telles sont les représentations associées aux orbitales hybrides mêmes. Il reste à déterminer les représentations associées aux orbitales électroniques de l'atome central d'où émanent les orbitales hybrides.

Représentations irréductibles associées aux orbitales électroniques atomiques

Le problème de la détermination directe des représentations irréductibles associées aux orbitales électroniques atomiques présente un intérêt général que ne laissent pas supposer les circonstances à propos desquelles il est posé ici. — Ainsi, par exemple, il se rattache essentiellement — comme BETHE [73] l'a montré — à l'étude des effets d'un champ électrique de symétrie donnée sur les niveaux d'énergie atomique (champ cristallographique).

Pour l'application à l'étude de l'hydridation, nous ne pouvons toutefois nous limiter aux résultats qu'utilise KIMBALL [67], notamment : il nous faut associer des coordonnées de symétrie aux orbitales atomiques et il importe donc de savoir avec précision à quelle représentation correspond une orbitale atomique d'un type donné dans un groupe de symétrie déterminé. Il nous est apparu qu'il n'était pas nécessaire de calculer les caractères pour chaque orbitale dans chaque groupe, ni d'analyser ensuite la représentation : une seule formule — que nous allons établir — fournit directement, pour chaque cas, la solution à ce problème. Considéré sous ce rapport, l'objet de ce paragraphe se rattache aussi à celui d'une synthèse générale entreprise ailleurs [74].

RAPPEL DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES FONCTIONS D'ONDE.

Un électron atomique est décrit dans l'hypothèse hydrogénoïde par l'équation de Schroedinger sous la forme

$$\frac{1}{r^2}\frac{\delta}{\delta r}\left(r^2\frac{\delta\Psi}{\delta r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\delta}{\delta\theta}\left(\sin\theta\frac{\delta\Psi}{\delta\theta}\right)$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\delta^2\Psi}{\delta\varphi^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left[E-V(r)\right]\Psi=0. \qquad (140)$$

En posant

$$\Psi(r,\theta,\varphi)=R(r).\Theta(\theta).\Phi(\varphi), \qquad (141)$$

(140) se résoud en les 3 équations suivantes :

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0, \tag{142}$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0, \tag{143}$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\alpha R}{r^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - V(r)] R = 0. \tag{144}$$

Dans ces formules, on a posé $\alpha = l(l+1)$; n, l et m sont les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique.

Les solutions respectives de ces trois équations, sont :

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, (m = 0, \pm 1, ..., \pm l), \tag{145}$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{[l - |m|]!}{[l + |m|]!}} P_l^m(\cos \theta) \quad [l = 0, 1, ..., (n-1)]. \tag{146}$$

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n - l - 1)!}{2n[(n + l)!]^3}} \cdot e^{-\frac{Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right). \tag{147}$$

Dans ces relations, P_l^m représente le polynome associé de Legendre et L_{n+l}^{2l+1}, la fonction associée de Laguerre.

La condition de normalisation s'écrit

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi^*_{nlm}(r, \theta, \varphi) \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \, dr = 1. \tag{148}$$

Toutefois, comme nous l'avons vu plus haut, seule la partie angulaire $\Psi_{lm}(\theta \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)$. $\Phi_m(\varphi)$ de la fonction d'onde nous intéresse et, pour cet usage, elle est normée à 4π :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi^*_{lm}(\theta, \varphi) \Psi_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 4\pi. \tag{149}$$

Ces fonctions figurent au tableau 33. Comme il n'y a aucune standardisation des symboles correspondant à ces fonctions, nous avons fait un choix arbitraire en adoptant une dénomination (colonne D*) plus judicieuse qui évoque les deux nombres quantiques l et m. En résumé, observons que les fonctions propres qui nous intéressent, ont la forme

$$\Psi_{l,\pm m} = C_{l,m} P_l^m(\theta) e^{\pm im\varphi} = C'_{l,m} P_l^m(\theta) \times \begin{bmatrix} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{bmatrix}, \tag{150}$$

où $C_{l,m}$ et $C'_{l,m}$ sont des coefficients de normalisation.

TABLEAU 33

l	m	D	D*	$\Psi_{l,m}$ (θ, φ)	$\Psi_{l,m}$ (x, y, z)
0	0	s	s	1	1
1	0	p_z	p_0	$\sqrt{3}\cos\theta$	$\sqrt{3}$ z
	1	p_x	p_1	$\sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi$	$\sqrt{3}$ x
	—1	p y	p_{-1}	$\sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi$	$\sqrt{3}$ y
2	0	d_z	d_0	$\sqrt{5}/2\,(3\cos^2\theta - 1)$	$\sqrt{5}/2\,(2z^2 - x^2 - y^2)$
	1	d_{x+z}	d_1	$\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$	$\sqrt{15}$ zx
	—1	d_{y+z}	d_{-1}	$\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$	$\sqrt{15}$ zy
	2	d_{xy}	d_2	$\sqrt{15}/2\,\sin^2\theta\cos 2\varphi$	$\sqrt{15}/2\,(x^2 - y^2)$
	—2	d_{x+y}	d_{-2}	$\sqrt{15}/2\,\sin^2\theta\sin 2\varphi$	$\sqrt{15}$ xy
3	0	f_z	f_0	$\sqrt{7}/2\,(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$	$\sqrt{7}/2\,(5z^3 - 3z)$
	1	f_x	f_1	$\sqrt{21/8}\sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\cos\varphi$	$\sqrt{21/8}$ x $(5z^2-1)$
	—1	f_y	f_{-1}	$\sqrt{21/8}\sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\sin\varphi$	$\sqrt{21/8}$ y $(5z^3 - 1)$
	2	$f_{z(x+y)}$	f_2	$\sqrt{105/4}\,\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\varphi$	$\sqrt{105/4}\,(x^2 - y^2)z$
	—2	f_{zxy}	f_{-2}	$\sqrt{105/4}\,\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\varphi$	$2\sqrt{105/4}$ xyz
	3	f_+	f_3	$\sqrt{35/8}\,\sin^3\theta\cos 3\varphi$	$\sqrt{35/8}\,(x^3 - 3xy^2)$
	—3	f—	f_{-3}	$\sqrt{35/8}\,\sin^3\theta\sin 3\varphi$	$\sqrt{35/8}\,(3x^2y - y^3)$

CARACTÈRES DES REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX FONCTIONS D'ONDE ATOMIQUES.

Nous considérons tous les groupes du Chapitre I, sauf O et T.

Nous distinguons sept types généraux d'opérations qui sont :

1. (R^{+2}, Φ), rotation propre bidimensionnelle d'angle Φ.
2. (R^{-2}, Φ), rotation impropre.
3. (R^{+3}, Φ), rotation propre tridimensionnelle d'angle Φ.
4. (R^{-3}, Φ), rotation-réflexion d'angle Φ.
5. I, inversion,
6. σ_h, symétrie par rapport à un plan.
7. E, identité.

Tout point de l'espace (x, y, z) est transformé par l'une quelconque de ces opérations, en sorte que ses nouvelles coordonnées (x', y', z') soient données par la relation

$$\vec{V'} = R\vec{V}, \tag{151}$$

où $\vec{V}$ désigne le vecteur formé par les coordonnées x, y, z, et R, la matrice qui exprime le passage aux nouvelles coordonnées x', y' z'.

Les fonctions propres $\Psi_{l,m}$ ($m = 0, \pm 1, ..., \pm l$) de degré l forment un vecteur $\vec{\Psi}_{l,m}$; nous recherchons la matrice R_l qui exprime la transformation (152) induite dans $\Psi_{l,m}$ lorsque le vecteur $\vec{V}$ subit la transformation (151). Le caractère est la trace de R_l (153).

$$\vec{\Psi}'_{l,m} = R_l \vec{\Psi}_{l,m}. \tag{152}$$

$$\chi(R_l) = \text{trace}(R_l). \tag{153}$$

1. Rotation propre (R^{+2}, Φ).

$$R = \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi \\ -\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} \tag{154}$$

Seul, l'angle azimuthal φ varie dans $\Psi_{l,m}$; en appliquant le raisonnement précédent, on trouve facilement la matrice R_l qui possède la forme canonique :

$$R_l = 1 + \sum_{m=1}^{l} \begin{pmatrix} e^{im\Phi} & 0 \\ 0 & e^{-im\Phi} \end{pmatrix} \tag{155}$$

Le caractère de cette matrice vaut

$$\chi(R^2, \Phi) = 1 + \sum_{m'=1}^{l} 2\cos|m|\Phi. \tag{156}$$

En remarquant que

$$\frac{\sin (k + \frac{1}{2})\Phi}{\sin \frac{\Phi}{2}} - \frac{\sin (k + \frac{1}{2} - 1)\Phi}{\sin \frac{\Phi}{2}} = 2 \cos \Phi,$$

(156) s'écrit alors

$$\chi (R^{+2}, \Phi) = 1 + \frac{\sin (l + \frac{1}{2}) \Phi}{\sin \frac{\Phi}{2}}. \qquad (157)$$

On retrouve ainsi la formule de Wigner-von Neumann [75].

2. Rotation impropre (R^{-2}, Φ)

$$R = \begin{Bmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi \\ \sin\Phi & -\cos\Phi \end{Bmatrix} \qquad (158)$$

On range sous cette dénomination les rotations d'angle π autour d'un axe S (cfr. p. 19) contenu dans un plan perpendiculaire à OZ, ou une symétrie par rapport à un plan vertical S (cfr. p. 20). Les vecteurs propres de (158) sont $(\cos \Phi/2, \sin \Phi/2)$ et $(-\sin \Phi, \cos \Phi/2)$. La forme diagonale D de (158) s'écrit donc successivement

$$D = \begin{Bmatrix} \cos \Phi/2 & \sin \Phi/2 \\ -\sin \Phi/2 & \cos \Phi/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos \Phi & \sin \Phi \\ \sin \Phi & -\cos \Phi \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \cos \Phi/2 & -\sin \Phi/2 \\ \sin \Phi/2 & \cos \Phi/2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Bmatrix},$$

$$D = (R^{+2}, \Phi/2)\,(R^{-2}, \Phi)\,(R^{+2}, -\Phi/2)$$

On tire

$$(R^{-2}, \Phi) = (R^{+2}, -\Phi/2)\, D\, (R^{+2}, \Phi/2). \qquad (149)$$

Par conséquent, la symétrie par rapport au plan S équivaut successivement à une rotation de $-\Phi/2$ autour de OZ, une réflexion sur OX et une rotation de $\Phi/2$ autour de OZ. Ces transformations n'affectent que la fonction $\Phi(\varphi)$ de la fonction angulaire $\Psi_{l,m}$; toutefois, si la rotation impropre correspond à la rotation d'angle π autour de l'axe S', il faut tenir compte en outre de la variation de la colatitude, $\theta \to (\pi - \theta)$, dans la fonction $\Theta_{l,m}(\theta)$.

Deux cas sont donc à examiner :

$$\begin{cases} \text{a) } (R^{-2}, S) \\ \text{b) } (R^{-2}, S') \end{cases}$$

a) (R^{-2}, S)

Traduisons l'effet de (159) dans (150) :

$$\Psi'_{l,+m} = C_{l,m} P_l^m (\theta)\, e^{i[\varphi - \Phi/2 - 2(\varphi - \Phi/2) + \Phi/2]},$$

$$\Psi'_{l,+m} = C_{l,m} P_l^m (\theta)\, e^{i\Phi - i\varphi} = \Psi_{l,-m} \cdot e^{i\Phi} \qquad (160)$$

$$\Psi'_{l,-m} = e^{-i\Phi}\, \Psi_{l,+m} \qquad (161)$$

D'où il résulte que R_l est donnée par

$$R_l = 1 + \sum_{k=1}^{k=m} \begin{Bmatrix} 0 & e^{ik\Phi} \\ e^{-ik\Phi} & 0 \end{Bmatrix}, \qquad (162)$$

et le caractère correspondant, par

$$\chi_l\,(R^{-2},\ S) = 1.$$

b) $(R^{-2},\ S')$

Sous l'effet de la variation de colatitude correspondant à cette transformation, la fonction $\Theta_{l,m}\,(\theta)$ change de signe selon la parité de l et de m :

$$\Theta_{lm}\,(\pi-\theta) = (-1)^l\,(-1)^m\,\Theta_{lm}\,(\theta).$$

La fonction $\Phi\,(\varphi)$ varie comme il est indiqué en (a).

De cela, il résulte que

$$\chi\,(R^{-2},\ S') = (-1)^{\,l-m} \qquad (163)$$

3. Rotation propre $(R^{+3},\ \Phi)$.

L'étude de cette opération, qui s'écrit formellement de la sorte dans les groupes de rotation à 3 dimensions, se ramène à celle de $(R^{+2},\ \Phi)$.

On a donc

$$\chi\,(R^{+3},\ \Phi) = 1 + 2 \sum_{|m|=1}^{l} \cos |\,m\,|\ \Phi. \qquad (164)$$

4) Rotation-Réflexion $(R^{-3},\ \Phi)$.

L'effet de cette opération s'obtient aussi en appliquant successivement la transformation $(R^{+2},\ \Phi)$ et la symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe OZ.

Il en résulte que

$$\chi\,(R^{-3},\ \Phi) = (-1)^l \left[1 + 2 \sum_{|m|=1}^{l} (-1)^m \cos |m|\ \Phi\right]. \qquad (165)$$

5. Inversion (I)

L'inversion I se définit par les opérations successives

$$[\theta \rightarrow (\pi - \theta)] \text{ et } [\varphi \rightarrow (\pi + \varphi)].$$

D'où il résulte que

$$\chi\,(I) = (-1)^l + \sum_{|m|=1}^{l} (-1)^{l-m}\,(e^{im\pi} + e^{-im\pi}),$$

$$\chi\,(I) = (-1)^l + 2 \sum_{|m|=1}^{l} (-1)^{l-m} \cos m\pi\,,$$

et

$$\chi\ (\mathrm{I}) = (-1)^{l}\ (2\ l + 1). \tag{166}$$

6) Symétrie par rapport à un plan (σ_h).

Cette symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à OZ entraîne la transformation $\theta \rightarrow (\pi - \theta)$.

Il en résulte que $\chi\ (\sigma_h) = (-1)^{l} + 2 \sum_{|m|=1}^{l} (-1)^{|m|}\ (-1)^{l}$

et

$$\chi\ (\sigma_h) = (-1)^{l} \left[1 + 2 \sum_{|m|=1}^{l} (-1)^{|m|}\right] = 1. \tag{167}$$

7) Identité (E)

Pour l'identité, on a d'évidence

$$\chi\ (\mathrm{E}) = 2\ l + 1\,. \tag{168}$$

Le tableau 34 résume tous ces résultats.

Tableau 34.

$\chi\ (R^{+2},\ \Phi) = 1 + 2 \sum_{\lvert m\rvert=1}^{l} \cos \lvert m\rvert\ \Phi = \dfrac{\sin\ (l + \frac{1}{2})\,\Phi}{\sin \Phi/2}$	[1]
$\chi\ (R^{-2},\ \Phi) = \begin{cases} \chi\ (R^{-2},\ S) = 1 \\ \chi\ (R^{-2},\ S') = (-1)^{l-m} \end{cases}$	[2a] [2b]
$\chi\ (R^{+3},\ \Phi) = 1 + 2 \sum_{\lvert m\rvert=1}^{l} \cos \lvert m\rvert\ \Phi = \dfrac{\sin\ (l + \frac{1}{2})\,\Phi}{\sin\ \Phi/2}$	[3]
$\chi\ (R^{-3},\ \Phi) = (-1)^{l} \left[1 + 2 \sum_{\lvert m\rvert=1}^{l} (-1)^{\lvert m\rvert} \cos \lvert m\rvert\ \Phi\right]$	[4]
$\chi\ (\mathrm{I}) = (-1)^{l}\ (2\,l + 1)$	[5]
$\chi\ (\sigma_h) = 1$	[6]
$\chi\ (\mathrm{E}) = 2\ l + 1$	[7]

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES.

Les opérations de symétrie d'un des groupes étudiés au chapitre I (à l'exception des groupes O et T) induisent dans l'ensemble des fonctions d'onde électroniques de nombre quantique l, une représentation J_l dont les caractères sont calculables par les formules du tableau 31. Dans la forme canonique de cette représentation (chap. I, § 2), chaque gradin est le produit direct de la représentation E_m par la représentation Γ^{l-m}, Γ étant la représentation associée à l'axe OZ (chap. I, p. 24).

L'analyse de toute représentation J_l appartenant à ces groupes, s'exprime donc par la formule

$$J_l = \sum_{m=0}^{m=l} (\Gamma^{l-m} \times E_m)_i . \tag{169}$$

La fonction d'onde électronique $\Psi_{l,m}$ de nombres quantiques respectifs et m, appartient à la représentation $J_{l,m}$ définie par la relation

$$J_{l,m} = (\Gamma^{l-m} \times E_m)_i . \tag{170}$$

Nous avons montré ailleurs (74) comment on calcule les termes de (169). Nous rappelons les résultats qui nous concernent ici.

1) $\Gamma^{(l-m)} = \begin{cases} A_1 \text{ , si (l—m) pair, ou encore si (l—m) = 0} & (171) \\ \Gamma \text{, si (l—m) impair ; } (\Gamma = A_1, A_2, B_1, B_2) & (172) \end{cases}$

2) $E_m = \begin{cases} A_1 \text{ , si m = 0.} \\ A_1 + A_2 \text{ , m = 0 modulo p (axe principal d'ordre p).} \\ B_1 + B_2, \text{ m = p/2 modulo p.} \\ E_s, \text{ m = s modulo p } (s \neq 0, \neq p/2) . \end{cases}$ (173)

3) $\Gamma^{(l-m)} \times E_m$.

a) E_m est irréductible (m = s modulo p, $s \neq 0, \neq p/2$) .

$$\begin{cases} \alpha) \ \Gamma^{l-m} = A_1 \text{ ou } A_2 \ (I_1 \text{ ou } I_2) \ (*) \\ \qquad \Gamma^{l-m} \times E_m = E_m \qquad (174) \\ \beta) \ \Gamma^{l-m} = B_1 \text{ ou } B_2 \ (I_3 \text{ ou } I_4) \end{cases}$$

$$\Gamma^{l-m} \times E_m = E_n \begin{cases} \text{groupe où } p \leq 6. \\ m = (1, 2) \rightarrow n = (2, 1). \\ \text{groupe où } p = 8. \\ m = (1, 2, 3) \rightarrow n = (3, 2, 1). \end{cases} \tag{175}$$

(*) Rappelons que nous écrivons $A_1 = I_1$, $A_2 = I_2$, $B_1 = I_3$, $B_2 = I_4$, pour traduire les notations de Schoenflies dans un système plus rationnel.

b) E_m est réductible.

On est ramené alors aux produits directs de représentations de dimension un.

$$I_{k'} \times I_{k''} = I_{k'''} \qquad (k^{\text{indice}} = 2, 3, 4) \tag{176}$$

$$\begin{cases} \alpha)\ k' = k'' \rightarrow k''' = 1 \\ \beta)\ k' \neq k'' \rightarrow k''' \neq k'' \neq k' \end{cases}$$

Exemples : $I_3 \times I_4 = I_2$

$I_2 \times I_2 = I_1$

Pour le cas banal où k' = 1, on a

$$I_1 \times I_k^{\text{ind}} = I_k^{\text{ind}}. \tag{177}$$

Note : pour les groupes du Chapitre I, qui ne possèdent pas de représentation de dimension deux (E_m), on réduit E_m comme il est indiqué plus haut ; de la sorte, pour ces groupes, la formule (169) reste encore parfaitement d'application.

4) L'indice i. Cet indice tient compte de la symétrie de la fonction d'onde par rapport à I ou σ_h.

$$\begin{cases} \text{a) le groupe possède un centre de symétrie I} \begin{cases} \text{l pair : i = g.} \\ \text{l impair : i = g.} \end{cases} \\ \text{b) le groupe ne possède pas de centre de symétrie, mais possède un plan } \sigma_h \begin{cases} \text{(l—m) pair : i = (')} \\ \text{(l—m) impair : i = ('')} \end{cases} \\ \text{c) le groupe ne possède ni I, ni } \sigma_h \text{ : on omet l'indice i dans (169) et (170).} \end{cases} \tag{178}$$

APPLICATIONS.

Soit à rechercher, dans le groupe D_{4d}, les représentations auxquelles appartiennent les fonctions d'onde électroniques « f » (page 79) de nombre quantique secondaire l = 3.

Le groupe D_{4d} possède un axe principal de rotation-réflexion d'ordre huit : p = 8. Dans ce groupe, on a établi que $\Gamma = I_4 = B_2$ (Chap. I, page 24)

On en déduit successivement

$$\Psi_{3,0} = \Gamma^3 = B_2^3 = B_2, \text{ d'après (172),}$$

$$\Psi_{3,1} = \Gamma^2 E_1 = B_2^2 E_1 = A_1 E_1 = E_1, \text{ d'après (171) et (174),}$$

$$\Psi_{3,2} = \Gamma E_2 = B_2 E_2 = E_1, \text{ d'après (175),}$$

$$\Psi_{3,3} = E_3.$$

L'expression analytique des fonctions $\Psi_{l,m}$ figure dans le tableau 33. Pour illlustrer encore cette méthode d'un exemple où il faut tenir compte de la note de la page 85, recherchons les représentations associées aux orbitales $\Psi_{2,m}$ dans le groupe C_{2v}.

Dans ce groupe, $p = 2$, $\Gamma = A_1$.

$$\Psi_{2,0} = \Gamma^2 = A_1^2 = A_1, \text{ d'après (172).}$$

$$\Psi_{2,1} = \Gamma E_1 = A_1 E_1 = E_1 = B_1 + B_2, \text{ d'après (172) et (173).}$$

$$\Psi_{2,2} = E_2 = A_1 + A_2, \text{ d'après (173).}$$

Il est évident dès lors que $\Psi_{2,1} = B_1$,
$\Psi_{2,-1} = B_2$,
$\Psi_{2,2} = A_1$,
$\Psi_{2,-2} = A_2$.

4. — APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA VALENCE CINQ

Généralités

On conçoit a priori qu'un atome, dont le nombre de valence est cinq, puisse émettre un certain nombre d'orbitales équivalentes. On est donc amené à discuter les structures suivantes :

cinq orbitales équivalentes,
quatre orbitales équivalentes et une cinquième orbitale,
trois orbitales équivalentes et deux autres équivalentes.

Le premier cas s'interprète dans les groupes D_{5h}, C_{5v}, le deuxième cas, dans C_{4v}, et le troisième, dans D_{3h} et C_{3v}. Dans chaque groupe, nous calculons les représentations Ξ et Π associées aux orbitales hybrides (p. 76), les représentations $J_{l,m}$ associées aux orbitales atomiques (p. 84), la matrice A (p. 75), le vecteur-hybridation $\vec{\Phi}$ et les hybrides Ψ (p. 75) avec leurs propriétés.

La comparaison des résultats obtenus pour chaque groupe permettra de tirer une conclusion générale sur la condition de formation de la valence cinq et sur les propriétés des orbitales de liaison.

Groupe D_{5h}

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

Les opérations de symétrie de D_{5h} induisent les représentations réductibles Ξ et Π respectivement dans les orbitales σ et dans les orbitales π. Les caractères de ces représentations, calculés comme il a été dit (p. 76), sont consignés dans le tableau 35.

Les notations sont définies au Chap. I. (p. 14-18)

	E	C_φ	$C_{2\varphi}$	S_p	S_{imp}	σ_h	C'_φ	$C'_{2\varphi}$	S'_p	S'_{imp}
$\chi(\Xi)$	5	0	0	1	1	5	0	0	1	1
$\chi(\Pi)$	10	0	0	−2	−2	0	0	0	0	0

L'analyse de ces représentations donne les résultats suivants :

$$\Xi = A'_1 + E'_1 + E'_2 , \tag{179}$$

$$\Pi = A''_2 + A''_2 + E'_1 + E''_1 + E'_2 + E''_2 . \tag{180}$$

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES.

L'application de la règle (169 p. 84), permet de déterminer directement les représentations associées aux orbitales électroniques atomiques.

$$D_{5h} ; p = 5, \Gamma = A''_2 .$$

$$\begin{array}{l|l} \Psi_{0,0} = s \sim A'_1 & \Psi_{2,0} = d_z \sim A'_1 \\ \Psi_{1,0} = p_z \sim A''_2 & \Psi_{2,\pm1} \begin{matrix} d_{x+z} \\ d_{y+z} \end{matrix} \sim E''_1 \\ \Psi_{1,\pm1} \begin{matrix} p_x \\ p_y \end{matrix} \sim E'_1 & \Psi_{2,\pm2} \begin{matrix} d_{xy} \\ d_{x+y} \end{matrix} \sim E'_2 \end{array} \tag{181}$$

Le système de coordonnées symétriques de GARNIR relatif à Ξ se détermine à l'aide du groupe D_{5h} (page 26), selon les règles exposées au Chapitre I, pp. 13-16.

Nous indiquons seulement les résultats.

$$\Lambda = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{1}{\sqrt{5}} & A'_1 \\ \frac{2}{\sqrt{10}} & \frac{1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) & E'_1 \\ \cdot & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{2}} & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}} & E'_1 \\ \frac{2}{\sqrt{10}} & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) & \frac{1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) & \frac{1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}-1) & \frac{-1}{2\sqrt{10}}(\sqrt{5}+1) & E'_2 \\ \cdot & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}} & \frac{-1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}} & \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}} & E'_2 \end{cases} \tag{182}$$

VECTEURS-HYBRIDATIONS.

La construction de ce vecteur résulte de la considération de la relation (129) du Chap. IV.

D'après (181), on voit que les seuls vecteurs-hybridations compatibles avec D_{5h} sont les suivants :

$$\vec{\varphi}_1 = (s,\ p_x,\ p_y,\ d_{xy},\ d_{x+y}), \tag{183}$$

et

$$\vec{\varphi}_2 = (d_z,\ p_x,\ p_y,\ d_{xy},\ d_{x+y}). \tag{184}$$

ORBITALES HYBRIDES.

Les relations (134), (136) et (138) donnent les orbitales hybrides Ψ, les directions valencielles et la force des hybrides. A cause du caractère unitaire (ou orthogonal) de A, la matrice A^{-1} est la transposée de A.

Les angles valenciels θ et les forces F sont indiqués dans le tableau 36.

TABLEAU 36

$\vec{\varphi}$	n	θ	F
sp^2d^2	5 5	72° 144	2,76
p^2d^3	5 5	72 144	1,82

Si on note que les orbitales atomiques d, auxquelles on doit faire appel pour construire les hybrides, ont une force supérieure aux orbitales s et p avec lesquelles elles se combinent, on serait tenté de croire a priori que les vecteurs-hybridations qui possèdent le plus fort caractère « d », soient ceux qui engendrent les orbitales hybrides les plus fortes. Les résultats du tableau 36 infirment cette opinion : les orbitales p^2d^3 sont instables.

Les hybrides $sp^2 d^2$ sont décrits par les équations suivantes :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5}} s + \frac{2}{\sqrt{10}} p_x + \frac{2}{\sqrt{10}} d_{xy} . \qquad (185)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{5}} s + \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}-1)\, p_x - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}}\, p_y - \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}+1)\, d_{xy} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}}\, d_{x+y}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{5}} s - \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}+1)\, p_x - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}}\, p_y + \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}-1)\, d_{xy} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}}\, d_{x+y}$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{5}} s - \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}+1)\, p_x + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}}\, p_y + \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}-1)\, d_{xy} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}}\, d_{x+y}$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{5}} s + \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}-1)\, p_x + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5+\sqrt{5}}{5}}\, p_y - \frac{1}{2\sqrt{10}} (\sqrt{5}+1)\, d_{xy} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5-\sqrt{5}}{5}}\, d_{x+y}$$

En plus des orbitales σ décrites par ces équations, des orbitales π à six centres peuvent être construites, selon les disponibilités de la population électronique de l'atome central et des atomes périphériques, à partir des orbitales

$$p_z\ (A_2'') ;\ d_{x+z},\ d_{y+z}\ (E_1').$$

Groupe C_{5v}

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

TABLEAU 37

	E	C_φ	$C_2\varphi$	S_p	S_{imp}
$\chi(\Xi)$	5	0	0	1	1
$\chi(\Pi)$	10	0	0	0	0

$$\Xi = A_1 + E_1 + E_2$$

$$\Pi = A_1 + A_2 + 2E_1 + 2E_2$$

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES.

C_{5v}, p = 5, $\Gamma = A_1$.

$\Psi_{0,0} \sim A_1$	$\Psi_{2,0} \sim A_1$
$\Psi_{1,0} \sim A_1$	$\Psi_{2,\pm 1} \sim E_1$
$\Psi_{1,\pm 1} \sim E_1$	$\Psi_{2,\pm 2} \sim E_2$

MATRICE A.

Elle est identique à la matrice (182) de D_{5h} ; les représentations associées aux cinq vecteurs-lignes respectifs de A sont A_1, E_1, E_1, E_2, E_2.

VECTEURS-HYBRIDATIONS.

$$\vec{\varphi}_1 = (s, p_x, p_y, d_{xy}, d_{x+y}).$$

$$\vec{\varphi}_2 = (s, d_{x+z}, d_{y+z}, d_{xy}, d_{x+y}).$$

$$\vec{\varphi}_3 = (p_z, p_x, p_y, d_{xy}, d_{x+y}).$$

$$\vec{\varphi}_4 = (p_z, d_{x+z}, d_{y+z}, d_{xy}, d_{x+y}).$$

$$\vec{\varphi}_5 = (d_z, p_x, p_y, d_{xy}, d_{x+y}).$$

$$\vec{\varphi}_6 = (d_z, d_{x+z}, d_{y+z}, d_{xy}, d_{x+y}).$$

ORBITALES HYBRIDES.

Le tableau 38 résume les résultats des calculs en indiquant pour chaque vecteur-hybridation $\vec{\varphi}_i$ (i = 1, ..., 5), le nombre n d'orbitales équivalentes, leur force F, l'angle θ que forment deux directions valencielles successives et l'angle θ' de deux directions valencielles interceptant une troisième direction valencielle.

Tableau 38

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
n	5	5	5	5	5	5
θ	72°	59°55	69°56	55°21	72°	45°46
θ'	144°	107°54	136°	104°22	144°	78°36
F	2,76	2.43	2.03	2.42	1.82	2.09

De l'examen de ce tableau, on conclut immédiatement que les types $\vec{\varphi_5}$, $\vec{\varphi_6}$ sont instables puisque la force des orbitales hybrides correspondantes est inférieure à celle de l'orbitale atomique d_z (2,236).

Il reste à examiner $\vec{\varphi_1}$, $\vec{\varphi_2}$, $\vec{\varphi_3}$ et ${}_4\vec{\varphi}$.

Le mode d'hybridation $\vec{\varphi_1}$ ($sp^2 d^2$) s'impose pour deux raisons : les orbitales qu'il engendre sont les plus fortes et l'état de valence requis pour l'hybridation est le plus faible. De plus, c'est pour ce mode que les angles valenciels sont les plus élevés. Ainsi pour la molécule PCl_5, en adoptant pour la distance P-Cl la valeur approximative de 2,00Å et pour la distance Cl - Cl, 1,98 Å, on arrive à trouver que l'angle valenciel doit être supérieur à 60° environ ; cela signifie donc, que sous ce seul rapport, les modes $\vec{\varphi_2}$, $\vec{\varphi_4}$ et $\vec{\varphi_3}$ seraient exclus pour interpréter la structure d'une telle molécule. Nous ne retiendrons pas le type $\vec{\varphi_3}$ dont la force orbitaire est à peine supérieure à celle de sp^3 alors que les hybrides correspondants utilisent deux orbitales atomiques d.

Dans de telles conditions, il ne reste plus à retenir dans ce groupe que le mode $\vec{\varphi_1}$ qui engendre une structure possédant d'ailleurs le groupe D_{5h}.

Groupe C_{4v}

Ce groupe s'applique — comme il a été dit plus haut — à l'étude des atomes pentavalents dont quatre orbitales sont équivalentes.

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

TABLEAU 39

	E	C_1	C_2	S_p	S_{imp}
χ (Ξ)	5	1	1	3	1
χ (Π)	10	0	−2	0	0

$$\Xi = 2A_1 + B_1 + E.$$

$$\Pi = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3E.$$

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES.

$$C_{4v} ; p = 4, \Gamma = A_1 = I_1.$$

On trouve par l'application de (169) les résultats suivants :

$\Psi_{0,0} \sim A_1$	$\Psi_{2,0} \sim A_1$
$\Psi_{1,0} \sim A_1$	$\Psi_{2,\pm1} \sim E_1$
$\Psi_{1,\pm1} \sim E_1$	$\Psi_{2,2} \sim B_1$
	$\Psi_{2,\pm2} \sim B_2$

MATRICE A

$$A = \begin{matrix} \\ \left(\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & . \\ . & . & . & . & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & . \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . & . \\ . & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . \end{matrix} \right. \end{matrix} \begin{matrix} \\ \left. \begin{matrix} A_1 \\ A_1 \\ B_1 \\ E \\ E \end{matrix} \right) \end{matrix}$$

VECTEURS-HYBRIDATIONS.

Comme le montre l'analyse de Ξ, chaque vecteur-hybridation doit posséder une orbitale atomique appartenant à la représentation B_1 : la seule disponible est d_{xy} ; de plus, l'orbitale atomique d_{x+y} est exclue de tout hybride, puisque sa représentation B_2 n'est pas contenue dans Ξ.

Cette observation est importante : certains auteurs — pour n'avoir pas tenu compte de ces conditions préalables de la théorie des groupes — ont tantôt introduit erronément l'orbitale d_{x+y}, ou tantôt omis l'orbitale d_{xy} dans le calcul des orbitales hybrides.

TABLEAU 40

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}
A_1	s	s	s	s	p_z	p_z	d_z	d_z	p_z	p_z	d_z	d_z
A_1	p_z	p_z	d_z	d_z	d_z	d_z	p_z	p_z	s	s	s	s
B_1	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}
E	p_x	d_{x+z}	p_x	d_{x+z}	p_x	d_{x+z}	p_x	d_{x+z}	p_x	d_{x+z}	p_x	d_{x+z}
E	p_y	d_{y+z}	p_y	d_{y+z}	p_y	d_{y+z}	p_y	d_{y+z}	p_y	d_{y+z}	p_y	d_{y+z}

On a écrit tous les vecteurs-hybridations au tableau 40. Des douze types d'hybridation du tableau, il faut retenir les huit premiers ; les quatre autres possèdent les caractéristiques suivantes : $\vec{\varphi}_9$, $\vec{\varphi}_{10}$, $\vec{\varphi}_{11}$, $\vec{\varphi}_{12}$ sont équivalents respectivement à $\vec{\varphi}_5$, $\vec{\varphi}_6$, $\vec{\varphi}_7$, $\vec{\varphi}_8$ en ce qui concerne les orbitales hybrides équivalentes, alors que la cinquième orbitale de type d_z en φ_5 et φ_6, ou de type p_z en φ_7 et φ_8, est remplacée dans φ_9, φ_{10}, φ_{11}, φ_{12} par une orbitale non orientée de type s.

ORBITALES HYBRIDES.

Le tableau 41 indique le résultat des calculs. Si on désigne par 01, 02, 03, 04 les orbitales équivalentes et par 05 la cinquième orbitale hybride, les angles 102, 203, 304, 401, d'une part, 105, 205, 305, 405, d'autre part, sont désignés dans les huit types φ_i (i = 1, ..., 8) par les notations respectives α_i et β_i ; la notation γ_i s'appliquant aux angles 103 et 204. Les forces des quatre orbitales équivalentes et de la cinquième orbitale sont désignées par les symboles respectifs F_4 et F.

Tableau 41

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
α	90°	70°32	90°	70°32	85°42	63°25	—	51°19
β	90°	54°44	90°	54°44	74°05	48°09	—	37°46
γ	180°	109°28	180°	109°28	148°15	106°20	—	75°36
F_4	2,69	2,43	2,69	2,43	2,31	2,47	1,64	2,18
F	1,73	1,73	2,23	2,23	2,23	2,23	1,73	1,73

En prenant en considération les types d'hybridation qui engendrent les orbitales les plus fortes à partir des orbitales atomiques les plus stables, on est amené à dégager du tableau 40, principalement la structure φ_1 (sp^3 d_{xy}) caractérisée par quatre orbitales équatoriales équivalentes et une orbitale polaire.

La diminution progressive des caractères s et p et l'augmentation correspondante du caractère d dans les hybrides, provoquent une concentration des orbitales autour de l'axe polaire — ce qui induit un encombrement stérique peu propice à la réalisation des liaisons — et une diminution très marquée de leur force.

Groupe D_{3h}

Les atomes qui manifestent la valence cinq par trois orbitales équivalentes équatoriales, d'une part, et deux autres orbitales équivalentes polaires, d'autre part, possèdent — sous ce rapport — le groupe D_{3h} .

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

TABLEAU 42

	E	C_1	S	σ	C_1'	S_1'
$\chi(\Xi)$	5	2	1	3	0	3
$\chi(\Pi)$	10	−2	−2	0	0	0

$$\Xi = 2\,A_1' + A_2'' + E'$$

$$\Pi = A_2' + A_2'' + 2\,E' + 2\,E''.$$

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES.

D_{3h} ; $p = 3$, $\Gamma = A_2$.

$\Psi_{0,0} \sim A_1'$	$\Psi_{2,0} \sim A_1'$
$\Psi_{1,0} \sim A_2''$	$\Psi_{2,\pm1} \sim E''$
$\Psi_{1,\pm1} \sim E'$	$\Psi_{2,\pm2} \sim E'$

MATRICE A

$$A = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & . & . \\ . & . & . & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ . & . & . & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{-2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & . & . \\ . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & . \end{pmatrix} \begin{matrix} A_1' \\ A_1' \\ A_2'' \\ E' \\ E' \end{matrix}$$

VECTEURS-HYBRIDATIONS.

TABLEAU 43

φ_1	φ_2	φ_3	φ_4
s	s	d_z	d_z
d_z	d_z	s	s
p_z	p_z	p_z	p_z
p_x	d_{xy}	p_x	d_{xy}
p_y	d_{x+y}	p_y	d_{x+y}

La présence de A_2'', dans Ξ requiert obligatoirement la présence d'orbitale atomique p_z ; l'absence de E'' exclut les orbitales d_{x+z} et d_{y+z}.

ORBITALES HYBRIDES.

On désigne par 01, 02, 03 les orbitales équatoriales équivalentes, et par 04 et 05 les orbitales polaires équivalentes. Les angles 102, 203, 301, d'une part, et les angles du type 401 ou 501 sont notés respectivemnt α et β. F_c et F_p désignent les forces respectives des orbitales équatoriales et polaires. Le tableau 44 résume les résultats : nous omettons ceux relatifs aux modes φ_3 et φ_4 qui correspondent à des orbitales instables.

TABLEAU 44

	φ_1	φ_2
α	120°	120°
β	90°	90°
Fe	1,99	2.16
Fp	2,81	2.81

Dans le groupe D_{3h}, à la différence de ce qui se passe dans C_{4v}, les orbitales polaires sont les plus fortes. Nous aurons l'occasion de revenir sur l'étude de φ_1 à propos de l'interprétation des résultats expérimentaux.

Groupe C_{3v}

Avec C_{3v}, il est possible de rendre compte des structures caractérisées par trois orbitales équivalentes (non nécessairement équatoriales) et par deux orbitales polaires non équivalentes.

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

	E	C	S	S_{imp}
χ (Ξ)	5	2	3	3
χ (Π)	10	−4	0	0

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES.

C_{3v} ; p = 3, $\Gamma = A_1$.

$\Psi_{0,0} \sim A_1$	$\Psi_{2,0} \sim A_1$
$\Psi_{1,0} \sim A_1$	$\Psi_{2,\pm1} \sim E$
$\Psi_{1,\pm1} \sim E$	$\Psi_{2,\pm2} \sim E$

MATRICE A.

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & . & . \\ . & . & . & . & 1 \\ . & . & . & 1 & . \\ \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & . & . \\ \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & . & . \end{pmatrix} \begin{matrix} A_1 \\ A_1 \\ A_1 \\ E \\ E \end{matrix}$$

VECTEURS-HYBRIDATIONS.

Tableau 46

φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9
s	s	s	d_z	d_z	d_z	p_z	p	p_z
p_z	p_z	p_z	s	s	s	d_z	d_z	d_z
d_z	d_z	d_z	p_z	p_z	p_z	s	s	s
p_x	d_{xy}	d_{x+z}	p_x	d_{xy}	d_{x+z}	p_x	d_{xy}	d_{x+z}
p_y	d_{x+y}	d_{y+z}	p_y	d_{x+y}	d_{y+z}	p_y	d_{x+y}	d_{y+z}

ORBITALES HYBRIDES.

De toute évidence, nous pouvons permuter les deuxième et troisième éléments de chaque vecteur-hybridation, ce qui nous permet d'abord de nous limiter aux neuf modes décrits ; par surcroît, ces éléments représentent des orbitales qui resteront à l'état atomique, en sorte que seuls les trois premiers modes représentent effectivement la valence cinq, les autres traduisent l'existence d'une cinquième orbitale, non orientée de type s.

En définitive, il se présente, parmi les diverses possibilités théoriques, trois cas où se manifeste valablement la valence cinq, et d'autres cas, où une orbitale est non orientée, et parmi ceux-ci des orbitales équivalentes instables ; dans le tableau 46, nous avons négligé ces derniers cas.

Les forces des trois orbitales équivalentes sont notées F_3 ; les deux orbitales non équivalentes sont désignées par F_4 et F_5. Les angles formés par des orbitales équivalentes successives de force F_3 sont notés α_3, ceux formés par l'orbitale de force F_4 et l'une des trois orbitales équivalentes de force F_3, notés α_{43}, ceux formés par F_5 et F_3, notés α_{53} ; enfin α_{45} mesure l'angle formé par F_5 et F_4.

TABLEAU 47

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_6	φ_9
α_3	120°	120°	75°.31	50°.05	67°48
α_{43}	90°	90°	45°	—	—
α_{53}	90°	90°	135°	150°.42	140°22
α_{45}	180°	180°	180°	—	—
F_3	1.99	2.16	2.16	2.04	2.33
F_4	1.73	1.73	1.73	1	1
F_5	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23

Le type φ_1 correspond à trois orbitales équatoriales équivalentes fortes et deux orbitales polaires non équivalentes. Les types φ_2 et φ_3 correspondent à des états excités : de plus pour φ_3, l'angle φ_{43} très faible devrait provoquer certainement de l'encombrement. Dans les deux autres cas, où intervient une orbitale atomique s non dirigée, on est ramené à une pseudo-valence d'ordre quatre.

On conclut en notant que si les orbitales atomiques p_z et d_z de φ_1 s'hybrident, on assiste à la transition $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$ avec formation de deux orbitales polaires très fortes, les orbitales équatoriales étant invariantes pour cette transition.

De toute évidence, la réalisation d'une structure dans C_{3v} conduit à *trois orbitales hybrides* équatoriales et à *deux orbitales polaires atomiques* non équivalentes.

Discussion

L'idée dominante, sur laquelle repose l'interprétation de cet ensemble de résultats théoriques relatifs à la valence cinq, est la suivante : les structures qui ont la plus grande probabilité d'être réalisées sont celles qui conduisent à la formation des orbitales hybrides les plus fortes à partir des orbitales atomiques les plus stables Selon ces vues, l'hybridation sp^3d doit être signalée en premier lieu : on la rencontre chez D_{3h} et chez C_{4v}.

Chez D_{3h}, les cinq orbitales engendrées par l'hybridation (s, d_z, p_z, p_x, p_y) sont décrites par les équations suivantes :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\, s - \frac{2}{\sqrt{6}}\, p_x ,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\, s + \frac{1}{\sqrt{6}}\, p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_y ,$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\, s + \frac{1}{\sqrt{6}}\, p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_y ,$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\, d_z + \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_z ,$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}\, d_z - \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_z .$$

Elles correspondent respectivement à trois directions valencielles équatoriales orientées à 120° et à deux directions polaires. Les orbitales équatoriales Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 ont une force F = 1,99 et les orbitales polaires Ψ_5, Ψ_6 ont une force F' = 2,81.

De plus, à ces liaisons de type σ on peut adjoindre des liaisons de type π qui confèrent, à un certain degré, un caractère de double liaison aux liaisons entre l'atome central et les atomes périphériques, pour autant que la population électronique de l'atome central le permette : ainsi les résultats relatifs à D_{3h} (p. 94) indiquent que des orbitales π fortes peuvent être engendrées à l'intervention des électrons atomiques associés aux représentations E'' (d_{x+z}, d_{y+z}).

L'expérience (Rayons X, diffraction électronique, spectrographie) étaye parfaitement ces prévisions théoriques : PF_5 [76], PF_3 Cl [76], P Cl_5 [76], Mo Cl_5 [77], les halogénures de triméthylstibine $(CH_3)_3$ Sb X_2 [78], IO_2 F_2 - [79] ont la structure d'une bipyramide trigonale.

Chez C_{4v}, où se manifeste aussi l'hybridation sp^3d, on a les hybrides suivants :

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x ,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y ,$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x ,$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y ,$$

$$\Psi_5 = p_z \text{ ou } \Psi_5 = d_z .$$

Les fonctions Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4 sont les « hybrides carrés » de Pauling. Lorsque Ψ_5 n'est pas engagé dans une liaison, on se trouve devant un cas de pure valence quatre.

A l'aide de l'orbitale atomique d_{x+y} (B_2), on peut construire de surcroît une liaison π à cinq ou six centres et à 2 électrons.

De telles structures sont confirmées par les mesures expérimentales sur $Ni(CN)_4^{--}$, $Pd(CN)_4^{--}$, $Au\,Cl_4^-$ ([81]), $Ba\,M(CN)_4 . 4\,H_2O$ ([80]) avec M = Ni, Pt, Pd ; $Pt\,Cl_4^{--}$, $Pd\,Cl_4^{--}$ ([82]).

Enfin le groupe C_{3v}. Comme nous l'avons montré, aucune orbitale d n'est hybridée, en sorte qu'il s'agit d'un aspect de la valence trigonale sp^2.

On peut ensuite examiner les structures associées à des hybrides possédant un caractère « d » plus prononcé. En premier lieu, $sp^2 d^2$. Cette hybridation se rencontre chez D_{5h}. Elle conduit à cinq orbitales équivalentes planes orientées à 72° l'une de l'autre ; leur force est très élevée F = 2,76. Les équations de ces hybrides ont été écrites plus haut (p. 89). Bien qu'une pareille hybridation permette par surcroît la réalisation d'orbitales π fortes, grâce à l'intervention des orbitales atomiques p_z (A_2''), d_{z+x} et d_{z+y} (E_1''), on ne connaît pas encore de molécules qui présentent cette structure.

Faut-il considérer que les seuls cas permis soient ceux décrits par l'hybridation sp^3d (D_{3h}, C_{4v}) ? On serait tenté de le croire, à la lumière d'une information supplémentaire due à CRAIG ([83]). La considération des parties radiales des fonctions d'onde rend les orbitales *d* moins favorables à l'hybridation ; toutefois dans PCl_5, les atomes de chlore eux-mêmes participent à la formation d'orbitales moins diffuses que dans l'état atomique, ce qui rapproche, tout compte fait, des conditions normales de l'hybridation. Une telle argumentation, pour être très pertinente à propos de PCl_5, conserve-t-elle quelque valeur dans une discussion générale ?

Les expériences récentes de LORD ([84]), en vue de départager les groupes C_{4v} et C_{5v} pour l'interprétation de IF_5, ne suggèrent-elles pas de ne pas exclure C_{5v}, après examen de la structure PQR de la bande infrarouge à 712 cm^{-1}. L'angle calculé est d'environ 105°, ce qui s'explique dans notre théorie par un mode mettant en jeu un pourcentage élevé d'orbitales *d*. Toutefois, étant donné l'importance de la différence d'électronégativité des atomes I et F, une extrême prudence s'impose dans l'assimilation de cette molécule à celles dont la structure peut être interprétée, en toute généralité, sur la base du concept d'hybridation.

Observons avant de conclure que si, de toute évidence, la valence cinq ne peut pas être conçue en l'absence d'orbitale *d*, cette constatation n'apporte rien de plus sur le rôle que ces orbitales jouent dans l'élaboration des différentes structures engendrées par l'hybridation : seule, une étude comparative — comme celle à laquelle nous nous sommes livré — peut apporter des informations à ce sujet. Ainsi retenons quelques hybridations fortes construites sur les orbitales atomiques les plus stables, avec la considération de leurs principales caractéristiques électroniques.

sp^3d_z (C_{3v}) : trois orbitales équatoriales (F = 1,99) et deux orbitales polaires atomiques (2,23 et 1,73).

sp^3d_{xy} (C_{4v}) : quatre orbitales équatoriales fortes (2,69) et une orbitale polaire faible (I,73).

sp^3dz (D_{3h}) : trois orbitales équatoriales (F = 1,99) et deux orbitales polaires très fortes (2,81).

Dans le premier cas, deux orbitales p_z et d_z restent à l'état atomique ; partant — comme nous l'avons vu — l'hybridation est seulement d'ordre trois.

Dans le deuxième cas, bien que l'orbitale d_{xy} soit hybridée, il reste encore une orbitale p_z à l'état atomique : l'hybridation est d'ordre quatre. Ces orbitales sont considérablement plus fortes que les hybrides tétraédriques du carbone (F=2).

Dans le troisième cas, aucune orbitale ne reste à l'état atomique : l'hybridation est effectivement d'ordre cinq.

Mais dans aucun de ces cas, les cinq orbitales atomiques ne sont simultanément engagées dans une orbitale hybride. Cette condition est réalisée seulement dans le cas de cinq orbitales équivalentes (D_{5h} et C_{5v}) pourvu qu'au moins deux orbitales atomiques du type d participent à l'hybridation. Et c'est précisément cette dernière restriction qui empêche la réalisation courante de ce mode dans la pratique. D'ailleurs, même pour les orbitales les plus stables (D_{5h}, sp^2d^2), la force est inférieure à celle des deux orbitales polaires de D_{3h}. Et, sans doute, telle est aussi la raison pour laquelle beaucoup de molécules, chez lesquelles se manifeste la valence cinq, possèdent la structure bipyramidale trigonale.

Notons qu'en dehors de ces quelques cas qui émergent nettement d'un ensemble nombreux de résultats théoriques, il en existe d'autres — que nous avons décrits — dont les orbitales sont également stables et qui traduisent l'aptitude qu'ont certaines molécules à modifier leur symétrie selon les conditions expérimentales auxquelles on les expose ([85]).

Conclusion

En faisant la théorie de la valence cinq à partir du postulat de Pauling et de la théorie des groupes, nous avons démontré que la formation de cinq orbitales hybrides est liée au groupe D_{3h} d'une part, aux groupes D_{5h}, d'autre part ; les groupes C_{4v} et C_{5v} conduisent à des cas ressortissant à la valence quatre et à la valence trois, respectivement.

Les orbitales d jouent un rôle prépondérant ([107]) dans la formation des orbitales de la valence cinq ; leur importance a été largement discutée.

Le groupe D_{3h} s'impose pour deux raisons : on y trouve les orbitales hybrides les plus fortes construites à l'aide des orbitales atomiques les plus stables.

La seule théorie qui conduise à considérer cette structure est celle de Daudel-Bucher. Leurs résultats diffèrent toutefois essentiellement des nôtres, en ce qu'ils indiquent que l'orbitale d participe à la formation des cinq hybrides. Cet écart vis à vis de nos résultats s'explique par l'approximation de non-orthogonalité introduite par ces auteurs.

Dans notre étude, malgré certaines restrictions que nous avons indiquées, il n'est pas tout à fait exclu d'envisager la réalisation expérimentale de certaines solutions de D_{5h} ou de C_{5v}. On pourrait les discuter sur les bases de nos résultats, avec plus de détails : notamment par la considération des parties radiales des fonctions d'onde, dans une méthode variationnelle, et par la considération du critère de recouvrement selon Maccoll.

Dans l'ensemble, un nombre important de faits expérimentaux apporte une confirmation très satisfaisante aux vues développées à propos de cette étude théorique.

5. — APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA VALENCE HUIT

Généralités

Il est admis ([86]) que chacun des huit éléments Zr, Mo, Ru, Ce, Hf, W, Os, Th est capable de former huit liaisons de covalence avec des groupes atomiques.

La molécule $K_4\,Mo\,(CN)_8.\,2H_2O$ est un exemple familier où la preuve expérimentale de la covalence huit est bien établie. Les travaux minutieux

de Bucknell et Wardlaw ([87]) ont permis d'éliminer définitivement toute « structure d'addition » de type K_2 Mo $(CN)_6$. 2 KCN.

La configuration du cristal K_4 Mo $(CN)_8$. $2H_2O$ préparé et analysé par H. H. Willard et R. C. Thielke ([88]), a été déterminée aux rayons X par J. L. Hoard et H. H. Nordsieck ([89]). La maille orthorombique contient quatre molécules disposées comme l'indique la figure 12.

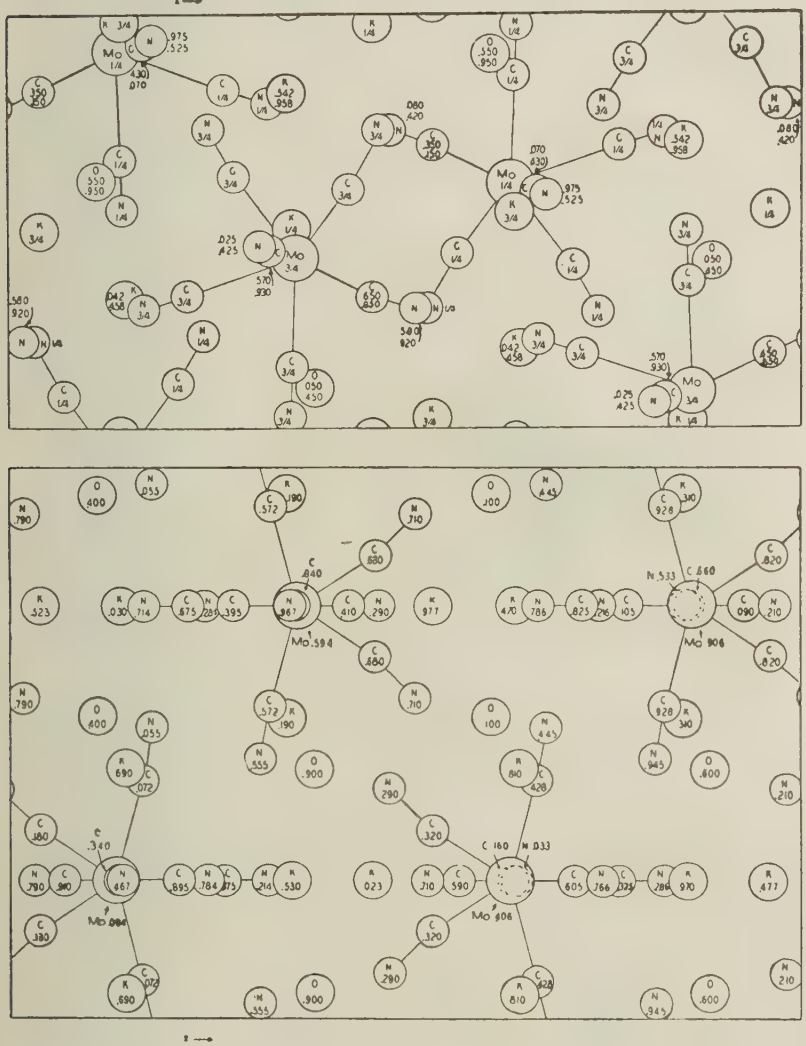
A première vue, ces mesures expérimentales montrent seulement un plan de symétrie σ_h, mais un examen attentif des valeurs relatives des distances interatomiques et des angles fait apparaître aussitôt que la structure s'écarte très peu, en fait, d'un modèle à plus haute symétrie. L'anion complexe Mo $(CN)_8$ admet alors un axe de rotation-réflexion d'ordre quatre, deux axes binaires mutuellement perpendiculaires et deux plans diagonaux de symétrie : il possède donc le groupe D_{2d}.

Il nous paraît indiqué de rappeler à ce propos une mise au point faite par Hoard et Nordsieck : la structure proposée pour K_4 Mo $(CN)_8$. $2H_2O$ résulte d'une interprétation directe des projections de Fourier de la densité électronique relative sur les plans (001) et (010), sans recours préalable à aucune hypothèse sur la forme géométrique du complexe.

Ajoutons que l'interprétation ultime qui permet de passer de σ_h à D_{2d} est rendue nécessaire par suite du degré (connu) d'imprécision de l'analyse X. En dehors des récents résultats spectaculaires que Pepinsky et ses collaborateurs ont obtenus avec leur machine électronique X-RAC (X-Ray Analogue Computer), on procède généralement, pour déterminer les structures, par une analyse bidimensionnelle qui requiert déjà une somme considérable de calculs. Et c'est dans ce genre de détermination expérimentale, où l'erreur sur la longueur peut atteindre $\pm$ 0,02 Å et par suite celle sur l'angle, $\pm$ 5 degrés (avec X-RAC on descend habituellement à 0,01 Å), que figurent nos informations à propos de la molécule dont nous faisons une étude quantique de la valence.

Comme nous l'avons vu, la projection « diagrammatique » de la maille sur le plan 001 indique formellement un plan de symétrie σ_1. Mais de toute évidence, la projection 010 suggère un autre plan de symétrie σ_2 perpendiculaire au premier ; les autres éléments découlent de la prise en considération des imprécisions expérimentales dont nous venons de parler.

Pour ces raisons, Hoard et Nordsieck ont voulu apprécier — pour plus de sécurité — le degré d'exactitude du modèle qu'ils proposent comme solution du problème de la structure du molybdocyanure. La valeur expérimentale moyenne des distances interatomiques Mo — C est 2,15 Å, celle de Mo — N dans Mo — C $\equiv$ N est 3,30 Å. Ces auteurs ont aussi observé que la valeur moyenne « d » des distances carbone-carbone permet de considérer deux classes : dans la première, comportant quatre éléments, $d_1 = 3{,}14$ Å, dans la seconde, comportant 14 éléments, $d_2 = 2{,}59$ Å. Ils ont ensuite cal-



d'après Hoard et Nordsieck [89]

FIG. 12.

culé les distances interatomiques d'un modèle géométrique idéal D_{2d}. Ces distances sont calculées aussi — à titre de comparaison — pour les groupes O_h (cube) et D_{4d} (antiprisme) pour une distance Mo—N valant 3,30 Å. Le tableau 49, qui résume ces résultats, apporte un solide argument en faveur du modèle D_{2d}.

TABLEAU 49

Configuration de $Mo(CN)_8$	Distance (Å) (val. moy.) C-C	N-N
A) Expérience		
4 distances longues	3,14	4,75
14 distances courtes	2,59	3,98
B) D_{2d}		
4 distances longues	3,09	4,75
14 distances courtes	2,58	3,96
C) O_h		
12 distances	2,48	3,81
D) D_{4d}		
16 distances	2,62	4,01

Les figures 12 et 13 permettent de se représenter la forme de l'anion, ses dimensions et sa position dans la maille.

Les 28 angles formés par les huit directions valencielles Mo C se répartissent — d'après la théorie des groupes — en sept catégories : toutefois la faible différence entre les valeurs des trois catégories inférieures nous autorise à les réunir en une seule ; procédant par là, comme l'ont fait HOARD et NORDSIECK, d'une part, et PAULING, d'autre part, nous avons ensuite refait le calcul pour la détermination des angles et retrouvé, dans ces conditions, d'après les mesures aux rayons X, les valeurs de PAULING ([30]).

14 angles (8 + 4 + 2)	à 73°42'
4 angles	129°50'
2 angles	138°55'
4 angles	147°23'
4 angles	95°36'

Autre fait d'expérience, les mesures de susceptibilité magnétique effectuées par A. CAMERON ([31]) indiquent que l'anion $Mo(CN)_8$ est diamagnétique. Cette mesure expérimentale a une grande importance pour notre étude théorique, ainsi que nous le verrons plus loin.

L'interprétation de tous ces résultats expérimentaux, qui se rattache à la théorie de la valence huit, reste délicate ainsi qu'en témoignent les conclusions de nombreux auteurs.

Dans la théorie des orbitales cylindriques de HULTGREN (65), il est impossible d'envisager plus de six liaisons covalentes équivalentes. Sous ce rapport, Mo $(CN)_8$ posséderait au moins deux types de liaisons.

Dans la méthode de DAUDEL-BUCHER (52), les calculs montrent que les orbitales relatives à la valence huit sont instables (66).

VAN VLECK (92), PENNEY et ANDERSON (86) — avant le travail de HOARD et NORDSIECK (89) — pensaient qu'on ne pourrait rendre compte de la structure de ce composé autrement qu'en postulant l'intervention d'orbitales f dont l'atome normal de molybdène est cependant dépourvu : leur argumentation dérive directement de l'analyse de la représentation Ξ dans O_h.

Pour PAULING (93), l'hybridation dans D_{2d} serait sp^3d^4 : « Bien qu'on n'a pas pu déterminer théoriquement la configuration stable de ces liaisons, on peut s'attendre à ce que les angles de liaison aient les valeurs voisines de 73°9' et 133°37' pour les orbitales spd parfaites » (90). Toujours selon PAULING : « Il est intéressant de noter que le polyèdre de coordination n'est ni l'antiprisme carré (D_{4d}), qui serait favorable par les interactions stériques des groupes cyanures, ni le cube, qui vient à l'esprit parce qu'il est, comme le tétraèdre et comme l'octaèdre, un polyèdre régulier » (90).

En signalant que les deux configurations antiprismatiques, d'une part, et la configuration dodécaédrique, d'autre part, sont stables pour les modes d'hybridation respectifs sp^3d^4, d^5p^3, et sp^3d^4, KIMBALL (91) fait observer que d'après les indications expérimentales, Mo $(CN)_8$ devrait avoir la structure sp^3d^4 qui se réalise dans des conditions de meilleure stabilité en D_{2d} qu'en D_{4d}.

Plus récemment, SHIRMAZAN et DIATKINA (95) ont étudié une structure où les liaisons aboutissent aux sommets d'un prisme à bases triangulaires et vers les centres de deux faces.

Dans une discussion générale des résultats obtenus par KIMBALL, HIGMAN (96) conclut que le mode sp^3d^4 prévu pour Mo $(CN)_8$ dans le groupe D_{2d} est inexact et qu'il faut le remplacer par le mode sp^2d^4f.

Cette revue rétrospective ne permet pas de conclure à propos du mode d'hybridation dans D_{2d} ; elle n'autorise pas davantage à prendre opinion sur l'interprétation des résultats expérimentaux en ce qui concerne le choix même de D_{2d} (extension de C_s). De plus, aucun calcul d'orbitales n'a été fait à ce propos.

Nous avons repris l'étude de ce problème par la méthode de la théorie des groupes. En anticipant sur nos conclusions, nous pouvons dire que la structure dans le groupe D_2d implique la participation d'orbitales f ; toutefois, avant d'en arriver à une telle nécessité, nous avons examiné toutes les

possibilités d'hybridation qui ne requièrent pas ces orbitales spéciales. A cet effet, nous étudierons les groupes C_s, D_{2d} et D_{4d} ; bien que les mesures expérimentales ne plaident pas en sa faveur, la structure dans le groupe D_{4d} suscite une curiosité suffisamment justifiée par les raisons invoquées par PAULING et par KIMBALL, que nous avons rapportées plus haut.

Groupe D_{4d}

Le groupe D_{4d} possède encore quelques avantages sur tous les autres groupes qui accommodent la valence d'ordre huit par orbitales équivalentes : O_h, qui vient d'abord à l'esprit, requiert des orbitales f, D_{8h} et C_{8v} conduisent à des orbitales hybrides séparées par des angles inférieurs à 25°.

Les éléments de symétrie et les représentations fondamentales de ce groupe ont été calculés plus haut (page 29).

Les orbitales hybrides construites dans ce groupe émanent du centre de figure d'un antiprisme tétragonal et elles pointent vers les sommets. Une projection sur un plan perpendiculaire à l'axe de rotation-réflexion d'ordre huit, est représentée par la figure 13.

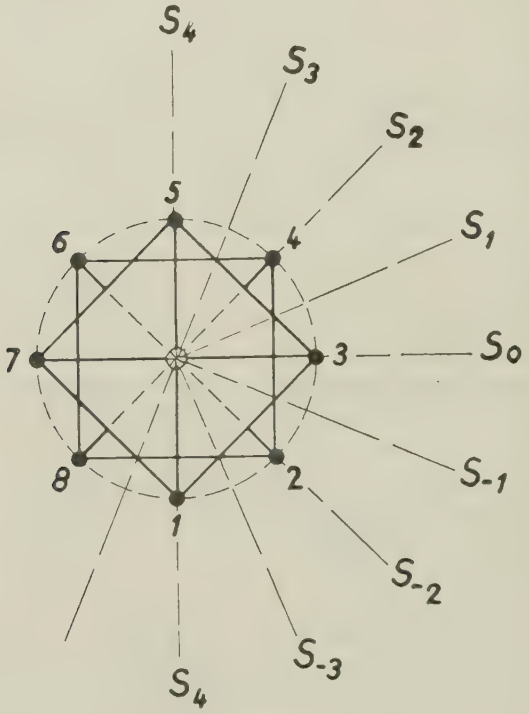


FIG. 13.

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

	E	$2C_1'$	$2C_2'$	$2C_3'$	$1C_4'$	$4S_p$	$4S_{imp}$
$\chi(\Xi)$	8	0	0	0	0	2	0
$\chi(\Pi)$	16	0	0	0	0	0	0

L'analyse des représentations Ξ et Π donne

$$\Xi = A_1 + B_2 + E_1 + E_2 + E_3$$

et

$$\Pi = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2\,E_1 + 2\,E_2 + 2\,E_3\,.$$

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES

Grâce à la règle résumée en la relation 169, on trouve directement pour D_{4d}, où $p = 8$ et $F = B_2$, les résultats suivants :

$\Psi_{0,0} \sim A_1$
$\Psi_{1,0} \sim B_2$
$\Psi_{1,\pm1} \sim E_1$

$\Psi_{2,0} \sim A_1$
$\Psi_{2,\pm1} \sim B_2E_1 = E_3$
$\Psi_{2,\pm2} \sim E_2$

$\Psi_{3,0} \sim B_2$
$\Psi_{3,\pm1} \sim B_2^2\,E_1 = E_1$
$\Psi_{3,\pm2} \sim B_2\,E_2 = E_2$
$\Psi_{3,\pm3} \sim E_3$

MATRICE Λ

Avec les données du Chapitre I (pp. 9-12) et le groupe D_{4d} (page 23), nous calculons la matrice Λ.

$$\Lambda = \begin{pmatrix}
\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & A \\
\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & B_2 \\
. & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & E_1 \\
\frac{-1}{2} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & . & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & E_1 \\
\frac{-1}{2} & . & \frac{1}{2} & . & \frac{-1}{2} & . & \frac{1}{2} & . & E_2 \\
. & \frac{-1}{2} & . & \frac{1}{2} & . & \frac{-1}{2} & . & \frac{1}{2} & E_2 \\
. & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & . & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & E_3 \\
\frac{-1}{2} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2\sqrt{2}} & . & \frac{1}{2\sqrt{2}} & E_3
\end{pmatrix}$$

VECTEURS-HYBRIDATIONS.

L'étude des orbitales de liaison construites à l'aide des orbitales atomiques s, p, d conduit à examiner les deux modes d'hybridation $\vec{\varphi}_1$ de type sp^3d^4 et $\vec{\varphi}_2$ de type $p^3\,d^5$:

$$\vec{\varphi}_1 = (s,\ p_z,\ p_x,\ p_y,\ d_{xy},\ d_{x+y},\ d_{x+z},\ d_{y+z})$$

$$\vec{\varphi}_2 = (d_z,\ p_z,\ p_x,\ p_y,\ d_{xy},\ d_{x+y},\ d_{x+z},\ d_{y+z}).$$

ORBITALES HYBRIDES.

On calcule les orbitales hybrides Ψ, les directions valencielles et les forces des orbitales hybrides par les relations respectives (134), (136) et (138).

Les 28 angles valenciels sont classés, d'après leurs valeurs, en trois catégories de 16, 4 et 8 angles égaux respectivement.

Le tableau 50 résume les résultats ; comme d'habitude, F désigne la force des orbitales hybrides. Les hybrides les plus forts correspondent au type d'hybridation $sp^3\,d^4$. Les orbitales correspondantes ont des directions valencielles qui ne s'accordent pas avec les mesures expérimentales relatives à $Mo\,(CN)_8^{-4}$.

TABLEAU 50

φ	16	4	8	F
$\varphi_1 = sp^3\,d^4$	73°21'	115°18'	142°16'	2.979
$\varphi_2 = p^3d^5$	60°39'	91°08'	148°14'	2.698

Etudions la structure électronique correspondant à l'hybridation sp^3d^4. Nous pouvons décomposer arbitrairement $Mo\,(CN)_8^{-4}$ selon le schéma

$$Mo\,(CN)_8^{-4} \rightarrow Mo^{+4} + 8\,(CN)^-,$$

$$Mo^{o} \equiv K\ L\ M\ (4\,s)^2\ (4\,p)^6\ (4\,d)^5\ (5s),$$

$$Mo^{+4} \equiv K\ L\ M\ (4\,s)^2\ (4p)^6\ (4d)^2.$$

Dans la formation de $Mo\,(CN)_8^{-4}$, les 16 électrons de CN^- sont distribués sur 8 hybrides construits à partir de

4 orbitales 4d (8 électrons),
l'orbitale 5s (2 électrons),
3 orbitales 5p (6 électrons).

L'orbitale atomique 4 d_z est occupée par 2 électrons. Appartenant à la représentation A_1, elle n'exclut pas - - d'après l'analyse de la représentation Π — la possibilité de délocalisation en une orbitale de type π à neuf centres et à 2 électrons, d'autant moins que les groupes CN fonctionnent comme accepteurs d'électrons. Cette structure est manifestement diamagnétique.

Les orbitales de l'hybridation sp^3d^4 ont une force orbitaire élevée (F = 2,979) : c'est une raison de s'étonner de l'absence de réalisation pratique de cette structure. Faut-il alors supposer que cette force est encore insuffisante pour tenir lieu de justification à l'existence de la valence huit pour le groupe D_{4d}. La comparaison suivante est très suggestive à ce propos.

Six orbitales cylindriques équivalentes peuvent être réalisées selon Hultgren ([65]) — dans les groupes O_h (structure octaédrique) et D^{ε}_h (structure prismatique trigonale). Les résultats des calculs de Hultgren sont repris au tableau 51.

TABLEAU 51

O_h	12	3	F
sp^3d^2	90°	180°	2.924
D_{3h}	9	6	F.
X	81°47'	135°35'	2.983

Ils exigent quelques commentaires pour être comparables aux résultats obtenus à propos de la valence huit dans le groupe D_{4d}.

Dans le groupe D_{3h}, l'hybridation X (appelée spd^4 par KIMBALL) ([67]) de HULTGREN a une force anormalement élevée si on la compare à celle obtenue dans la valence huit : pris à la lettre, ce résultat semblerait indiquer qu'une structure octavalente sp^3d^4 dans le groupe D_{4d} aurait sous ce rapport une moindre stabilité que la structure hexavalente dans D_{3h}.

Nous avons repris cette étude ([110]) de l'hexavalence dans D_{3h} et trouvé que le mode spd^4 n'a pas une force aussi élevée que celle provenant des calculs de HULTGREN. Nous avons trouvé la cause de cette divergence des résultats : HULTGREN adopte en réalité l'hybridation [$(\overline{sd_z})$, p_z, $(\overline{p_x\, d_{xy}})$, $(\overline{p_y d_{x+y}})$, d_{x+z}, d_{y+z}] et non pas spd^4, comme on va le voir.

L'analyse de la représentation Ξ en D_{3h} permet d'écrire

$$\Xi = A'_1 + A''_2 + E' + E''.$$

Les représentations associées aux orbitales atomiques ont été déterminées plus haut (p. 94).

De toute évidence, on peut alors construire les quatre hybrides

$$\vec{\varphi}_1 = (s,\ p_z,\ p_x,\ p_y,\ d_{x+z},\ d_{y+z}),$$

$$\vec{\varphi}_2 = (d_z,\ p_z,\ p_x,\ p_y,\ d_{x+z},\ d_{y+z}),$$

$$\vec{\varphi}_3 = (s,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{x+y},\ d_{x+z},\ d_{y+z}),$$

$$\vec{\varphi}_4 = (d_z,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{x+y},\ d_{x+z},\ d_{y+z}).$$

Remarquons au passage que la méthode de HULTGREN n'utilise pas la théorie des groupes, mais nous traduisons pour expliquer la divergence des résultats — les calculs de HULTGREN dans la théorie des groupes. HULTGREN construit ses hybrides en prenant, pour chaque représentation, toutes les combinaisons linéaires possibles : c'est-à-dire que pour A_1', par exemple, il utilise une combinaison $(as + bd_z)$, $a^2 + b^2 = I$. Bien que cette technique soit mathématiquement défendable, nous pensons qu'il ne convient d'y recourir que dans la mesure où la méthode habituelle échoue dans l'interprétation des faits d'expérience : or, telle n'est pas la situation [110] à propos de l'hexavalence chez MoS_2 et WS_2. Pour ces raisons, nous ne retenons, parmi les résultats de Hultgren relatifs à la valence six, que le type d'hybridation sp^3d^2 de O_h.

Alors que $Fe(CN)_6^{-4}$, par exemple, possède la structure octaédrique sp^3d^2 (O_h) [98] avec des orbitales de force F = 2,924 [97], $Mo(CN)_8^{-4}$, avec une structure antiprismatique tétragonale mettant en jeu huit orbitales atomiques dans l'hybridation sp^3d^4, ne peut émettre que des hybrides à peine plus forts : F = 2,979 (p. 108). Tel est le bilan de la comparaison à propos des orbitales σ. Il tourne tout à fait au désavantage de D_{4d} si on considère de surcroît les liaisons de type π. On passe du fer atomique F_c^0 — KL $(3s)^2\ (3p)^6\ (3d)^6\ (4s)^2$ au fer bivalent KL $(3s)^2\ (3p)^6\ (3d)^6$. Les 12 électrons apportés par les groupes CN sont ensuite distribués de la manière suivante : 2 électrons à partir de l'orbitale 4s, 6 électrons des 3 orbitales 4p et enfin 4 électrons des deux orbitales d_z et $d_{x^2-y^2}$. Les représentations Ξ et Π sont analysées : $\Xi = A_{1g} + E_g + F_{1g}$, $\Pi = F_{1g} + F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$. En conséquence, les trois orbitales atomiques d_{xy}, d_{x-z}, d_{y-z}, σ- antiliantes et π-liantes, peuvent être engagées dans la formation d'orbitales π fortes au sens de KIMBALL [99] : une zone de délocalisation électronique à sept centres et à six électrons. Nous sommes loin d'une situation aussi favorable dans le cas de D_{4d} qui n'autorise à construire qu'une orbitale π faible à neuf centres (*) et deux électrons seulement.

(*) D'après la terminologie de R. DAUDEL [100].

Le tableau suivant rappelle les forces orbitaires obtenues comme solution du problème de l'hybridation par orbitales équivalentes en valences 4, 6 et 8 dans les groupes respectifs C_{4v}, O_h et D_{4d}.

C_{4v}	4	sp^2d	2,69
O_h	6	sp^3d^2	2,92
D_{4d}	8	sp^3d^4	2,97

Il résulte de cette comparaison que la force orbitaire correspondant à l'hybridation sp^3d^4 dans D_{4d}, n'est pas relativement élevée.

Pour construire des orbitales plus fortes, il faudrait introduire les orbitales atomiques f. La participation de ces dernières à la formation de huit hybrides équivalents est fort improbable à cause de la difficulté d'assurer, au niveau élevé des orbitales f, la dégénérescence d'énergie des orbitales atomiques.

Le moment est donc venu de savoir s'il existe une solution meilleure à notre problème dans les groupes C_s et D_{2d}.

Groupe C_s

L'examen des diagrammes de diffraction de HOARD et NORDSIECK suggère en premier lieu — comme nous l'avons vu (p. 102) — de considérer le groupe C_s.

La structure dans le groupe C_s est schématisée à la figure 14. Dans ce schéma, les chiffres 1,..., 8 désignent les atomes de carbone, et la lettre M désigne l'atome central de molybdène confondu dans cette projection avec l'atome de carbone n° 6 ; σ désigne la trace du plan de symétrie.

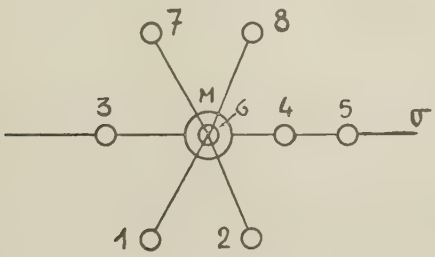


FIG. 14.

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

	E	σ
χ (Ξ)	8	4
χ (Π)	16	0

$\Xi = 6\ A' + 2A''$.
$\Pi = 8\ A' + 8\ A''$.

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES

Seule la parité de (l-m) intervient, en vertu de la relation (178), pour fixer la nature de ces représentations.

$\Psi_{0,0}$	$\sim A'$	$\Psi_{2,0}$	$\sim A'$
$\Psi_{1,0}$	$\sim A''$	$\Psi_{2,\pm1}$	$\sim A''$
$\Psi_{1,\pm1}$	$\sim A'$	$\Psi_{2,\pm2}$	$\sim A'$

MATRICE A

$$A = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & \cdot \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ \cdot & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

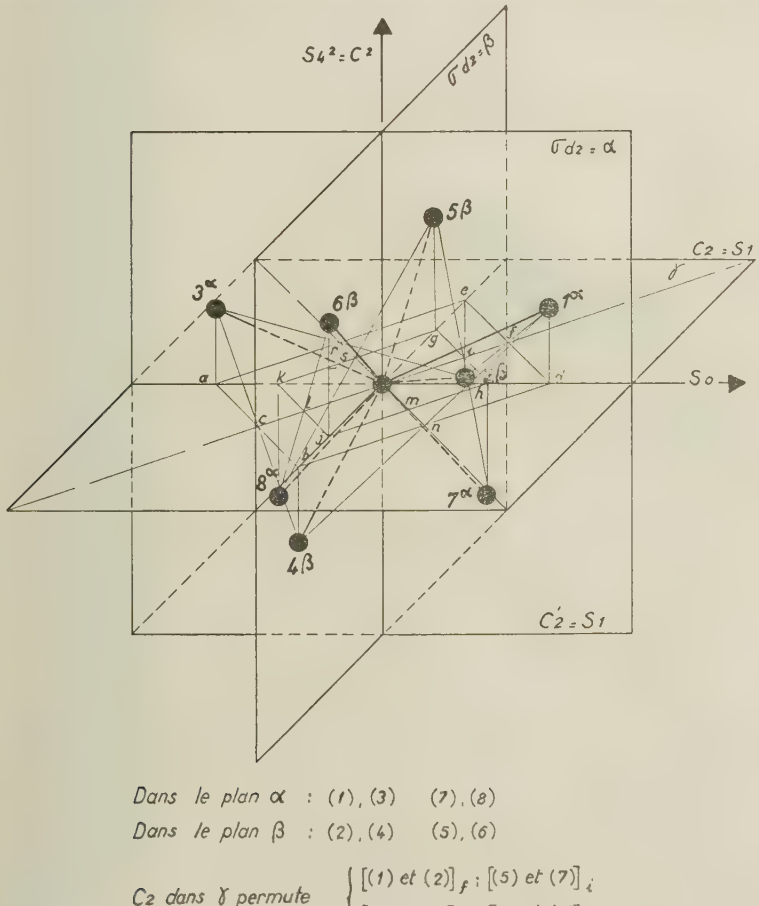
VECTEURS-HYBRIDATIONS ET ORBITALES HYBRIDES.

Quoi qu'on fasse à propos des vecteurs-hybridations, on constate que les orbitales hybrides Ψ_3, Ψ_4, Ψ_5, Ψ_6 sont de pures orbitales atomiques. En conséquence, l'élaboration de la valence huit dans le groupe C_s, à l'aide d'orbitales s, p, d, conduit à une dégénérescence qui ramène le problème à l'étude d'un cas particulier de la valence quatre, quatre autres orbitales restant à l'état atomique. Nous avons déjà vu — notamment à propos de C_{4v}, dans l'étude de la valence cinq — ce que pareille condition entraîne comme conséquence : la formation des liaisons est assurée seulement pour les hybrides vrais. Même pour ces derniers, les angles valenciels ne s'accordent pas avec les mesures expérimentales.

Ainsi — en ce qui concerne l'hybridation avec les orbitales atomiques s, p et d — nous apportons déjà un argument valable pour justifier théoriquement le choix d'un groupe dont la symétrie est plus élevée que celle du groupe C_s. Nous passons donc sans autre commentaire à l'étude de l'hybridation dans le groupe D_{2d}.

Groupe D_{2d}

Nous avons dessiné une représentation schématique de $Mo(CN)_8$ sur laquelle on peut lire facilement les effets des opérations de symétrie (fig. 15)



Dans le plan α : (1), (3) (7), (8)

Dans le plan β : (2), (4) (5), (6)

C2 dans γ permute $\begin{cases} [(1) \text{ et } (2)]_f ; [(5) \text{ et } (7)]_i \\ [(3) \text{ et } (4)]_c ; [(8) \text{ et } (6)]_l \end{cases}$

C'2 dans γ permute $\begin{cases} [(1) \text{ et } (4)]_n ; [(2) \text{ et } (3)]_r \\ [(5) \text{ et } (8)]_s ; [(6) \text{ et } (7)]_m \end{cases}$

FIG. 15

Les relations suivantes fixent la correspondance entre les notations de la figure 15 (membres de gauche) et celles du groupe D_{2d} (membres de droite)

$$a = S_o,\ \beta = S_2,\ C_2 = S_1,\ C_2' = S_{-1},\ S_4^2 = C_k'.$$

REPRÉSENTATIONS Ξ, Π.

	E	$2C^1$	C'_2	$2S_p$	$2S_{imp}$
χ (Ξ)	8	0	0	4	0
χ (Π)	16	0	0	0	0

$\Xi = 2\,A_1 + 2\,B_1 + 2\,E.$
$\Pi = 2\,A_1 + 2\,A_2 + 2\,B_1 + 2\,B_2 + 4\,E.$

REPRÉSENTATIONS ASSOCIÉES AUX ORBITALES ATOMIQUES.

Dans D_{2d}, $p = 4$ et $\Gamma = B_1$.
L'application de la relation (169) donne directement l'analyse suivante :

$\Psi_{0,0} \sim A_1$	$\Psi_{2,0} \sim A_1$	$\Psi_{3,0} \sim B_1$
$\Psi_{1,0} \sim B_1$	$\Psi_{2,\pm1} \sim E$	$\Psi_{3,\pm1} \sim E$
$\Psi_{1,\pm1} \sim E$	$\Psi_{2,+2} \sim B_1$	$\Psi_{3,2} \sim A_1$
		$\{ B_1\ E_2 = B_1\ (B_1 + B_2) = A_1 + A_2$
	$\Psi_{2,-2} \sim B_2$	$\Psi_{3,-2} \sim A_2$
		$\Psi_{3,\pm3} \sim E$

MATRICE A [99]

$$A = \begin{pmatrix}
\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & . & . & . & . \\
. & . & . & . & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\
\frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & . & . & . & . \\
. & . & . & . & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} \\
\frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . & . & . & . & . \\
. & \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . & . & . & . \\
. & . & . & . & . & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\
. & . & . & . & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . & .
\end{pmatrix}$$

VECTEURS-HYBRIDATIONS.

Remarquons déjà que l'orbitale d_{x+y} ne peut être utilisée pour la formation des orbitales hybrides de type σ, mais qu'elle peut participer à la formation d'orbitales de type π. Il en résulte aussi que tous les modes d'hybridation ont le type sp^3d^4.

$$\vec{\varphi}_1 = (s,\ d_z,\ p_z,\ d_{xy},\ p_x,\ p_y,\ d_{z+x},\ d_{z+y})$$

$$\vec{\varphi}_2 = (s,\ d_z,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{z+x},\ d_{z+y},\ p_x,\ p_y)$$

$$\vec{\varphi}_3 = (s,\ d_z,\ d_{xy},\ p_z,\ p_x,\ p_y,\ d_{z+x},\ d_{z+y})$$

$$\vec{\varphi}_4 = (s,\ d_z,\ d_{xy},\ p_z,\ d_{z+x},\ d_{z+y},\ p_x,\ p_y)$$

$$\vec{\varphi}_5 = (d_z,\ s,\ p_z,\ d_{xy},\ p_x,\ p_y,\ d_{z+x},\ d_{z+y})$$

$$\vec{\varphi}_6 = (d_z,\ s,\ p_z,\ d_{xy},\ d_{z+x},\ d_{z+y},\ p_x,\ p_y)$$

$$\vec{\varphi}_7 = (d_z,\ s,\ d_{xy},\ p_z,\ p_x,\ p_y,\ d_{z+x},\ d_{z+y})$$

$$\vec{\varphi}_8 = (d_z,\ s,\ d_{xy},\ p_z,\ d_{z+x},\ d_{z+y},\ p_x,\ p_y)$$

ORBITALES HYBRIDES.

La détermination des orbitales hybrides, de leur force et des angles valenciels repose — comme d'habitude — sur les relations 128, 137 et 138.

Le tableau 52 exprime les résultats des calculs ; les valeurs angulaires associées aux orbitables instables ne sont pas indiquées [99].

TABLEAU 52

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
α 8	—	—	90°	56°44	—	—	—	62°50
β 4	—	—	62°53	107°05	—	—	—	87°30
γ 2	—	78°28	54°14	36°22	—	54°14	78°28	75°29
δ 4	109°28	—	90°	109°28	154°30	—	—	75°29
ε 4	—	126°52	142°23	154°30	—	142°23	126°52	109°28
ξ 2	109°28	—	180°	109°28	36°22	—	—	109°28
η 4	—	—	117°	126°33	—	—	—	163°01
F 4	2,00	2,51	2,69	2,43	2,05	2,66	2,51	2,18
F' 4	1,69	1,25	2,66	2,05	1,47	1,66	1,64	2,00

Cinq des huit modes sp^3d^4 conduisent à des orbitales instables ; les trois autres engendrent des orbitales dont la force est très nettement inférieure à celle des orbitales du même mode sp^3d^4 dans le groupe D_{4d}.

L'expérience appuie bien ces conclusions théoriques : dans leur ensemble, les valeurs angulaires mesurées par Hoard et Nordsieck ne s'accordent pas avec les valeurs du tableau. Cet argument infirme donc l'opinion de Kimball (94) d'après laquelle l'hybridation sp^3d^4 serait plus stable en D_{2d} qu'en D_{4d}.

A ce stade de nos informations, il est assez licite d'admettre que les orbitales f participent à la formation de certains hybrides. Nous ne pensons pas que tous les hybrides possèdent des orbitales f, car, dans ce cas, il serait difficile de comprendre pourquoi la molécule Mo $(CN)_8$ n'a pas l'une des structures O_h, D_{4d}, par exemple, où il est avéré — nous l'avons étudié p. 111 — que les électrons f sont nécessairement distribués dans les huit orbitales de liaison. Cela pourrait s'expliquer — avons-nous vu — par le fait que les orbitales 4f ont une énergie très supérieure aux orbitales 5s et 4d, comme le montrent les calculs self - consistents de Hartree (102). La dégénérescence des orbitales atomiques qui prennent part à la formation des hybrides, n'est sans doute assurée que pour quelques-uns des huit électrons de valence. Dans cette hypothèse, on interpréterait la structure de Mo $(CN)_8$ comme un aspect particulier de la valence quatre : c'est-à-dire que les huit orbitales se diviseraient en deux faisceaux à l'intérieur desquels joue seulement le principe de la valence quatre. Ainsi, construirions-nous, d'une part, à l'aide des 4 orbitales atomiques 5s, 5p, $(4d)^2$, quatre orbitales hybrides répondant à la représentation : $\Xi = A_1 + B_1 + E$, et, d'autre part, quatre orbitales où jouerait une hybridation de type (p d f) associée à l'autre représentation $\Xi' = A_1 + B_1 + E$.

Les résultats du tableau 52 nous suggèrent de retenir le type d'hybridation $\vec{\varphi}_7$ pour traduire les quatre premières orbitales spd^2 : ce sont des orbitales stables et fortes qui n'ont pas l'inconvénient de celles engendrées par $\vec{\varphi}_3$, $\vec{\varphi}_4$, $\vec{\varphi}_6$, où certains angles valenciels sont trop faibles pour ne pas induire des effets d'empêchement stérique.

Nous donnons ci-après les orbitales hybrides de $\vec{\varphi}_7$; en regard, les valeurs de x, y, z qui définissent les directions valencielles.

	x	y	z
$\Psi_5 = \frac{1}{2}\, s + \frac{1}{2}\, p_z - \frac{1}{\sqrt{2}}\, d_{z+y}$	0	—0,6324	0,7745
$\Psi_6 = \frac{1}{2}\, s + \frac{1}{2}\, p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}\, d_{z+y}$	0	0,6324	0,7745
$\Psi_7 = \frac{1}{2}\, s - \frac{1}{2}\, p_z - \frac{1}{\sqrt{2}}\, d_{z+x}$	0,6324	0	—0,7745
$\Psi_8 = \frac{1}{2}\, s - \frac{1}{2}\, p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}\, d_{z+x}$	—0,6324	0	—0,7745

VECTEURS-HYBRIDATIONS AVEC ORBITALES F.

Le deuxième faisceau de quatre liaisons est construit à l'aide d'hybrides auxquels est associée — comme nous l'avons établi plus haut — la représentation $\Xi = A_1 + B_1 + E$. Après décompte des orbitales atomiques engagées dans le premier faisceau des quatre hybrides spd^2, il reste à notre disposition dix orbitales, qui se répartissent de la manière indiquée ci-après.

A_1 : d_z, $f_{z\,(x+y)}$.
B_1 : d_{xy}, f_z.
E^α : f_x, f_+, p_x.
E^β : f_z, f_-, p_y.

On peut donc construire les vecteurs-hybridations suivants :

φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}
d_z	d_z	d_z	d_z	d_z	d_z	$f_{z(x+y)}$	$f_{z(x+y)}$	$f_{z(x+y)}$	$f_{z(x+y)}$	$f_{z(x+y)}$	$f_{z(x+y)}$
d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	f_z	f_z	f_z	d_{xy}	d_{xy}	d_{xy}	f_z	f_z	f_z
f_x	f_+	p_x	f_x	f_+	p_x	f_x	$-f_+$	p_x	f_x	f_+	p_x
f_y	f_-	p_y	f_y	f_-	p_y	f_y	f_-	p_y	f_y	f_-	p_y

φ_3, d'une part, φ_{10} et φ_{11}, d'autre part, sont les combinaisons limites : la première étant dépourvue d'orbitale f, les deux autres étant construites exclusivement avec des orbitales f. Puisqu'on veut obtenir des hybrides possédant à la fois des orbitales p, d et f, on pourrait se contenter des hybridations $\vec{\varphi}_6$ et $\vec{\varphi}_9$ si on n'avait pas à se préoccuper notamment de la condition de force : on se souviendra, en l'occurrence, que les orbitales sp^3d^4 équivalentes de D_{4d} ont une force F = 2,979 (p. 108).

La solution — dans cette situation — consiste à prendre des combinaisons linéaires des vecteurs-hybridations de base qui soient toujours soumises à la condition imposée par la théorie des groupes.

A cette fin, à l'aide des composantes des vecteurs-limites $\vec{\varphi}_3$, d'une part, et $\vec{\varphi}_1$ ou $\vec{\varphi}_{11}$ d'autre part, construisons deux nouveaux vecteurs $\vec{\varphi}_I$ et $\vec{\varphi}_{II}$ de la manière suivante :

$$\vec{\varphi}_I = (n_1 d_z + n'_1 f_{z\,(x+y)},\ n_2 d_{xy} + n'_2 f_z,\ n_3 p_x + n'_3 f_+,\ n_4 p_y + n'_4 f_-),$$
$$\vec{\varphi}_{II} = (n_5 d_z + n'_5 f_{z(x+y)},\ n_6 d_{xy} + n'_6 f_z,\ n_7 p_x + n'_7 f_x,\ n_8 p_y + n'_8 f_y).$$

$$n_i^2 + n_i'^2 = 1,\ (i = 1, \ldots, 8).$$

En jouant sur les valeurs de n_i et n_i' on peut retrouver toutes les combinaisons individuelles de base $\vec{\varphi}_1, \ldots, \vec{\varphi}_{12}$.

ORBITALES HYBRIDES.

La matrice A_f associée à ces vecteurs se lit directement sur la matrice A d'ordre huit (p. 114) ; elle s'écrit :

$$A_f = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . \\ . & \frac{-1}{\sqrt{2}} & . & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Désignons chaque composante vectorielle φ_{Ii}, (i = I, ..., 4) de $\vec{\varphi}_I$ par exemple, par la relation $\varphi_{I\,i} = n_i\, a_i + n_i'\, b_i$.

L'expression (138), qui définit la force de l'orbitale hybride, permet d'établir les relations

$$n_i = \frac{a_i}{\sqrt{a_i^2 + b_i^2}}\ ,\quad n_i' = \frac{b_i}{\sqrt{a_i^2 + b_i^2}}\ ,$$

La solution (*) itérative pour les deux vecteurs-hybridations permet de montrer que $\vec{\varphi}_I$, avec la condition $n_1 = 0$, $n_2 = 1$, $n_3 = 0{,}675$, $n_4 = 0{,}675$, engendre les orbitales stables les plus fortes (F = 3,317).

(*) On doit résoudre ce problème en tenant compte des conditions physiques. Ainsi, admettant pour l'azote un rayon de Van der Waals de 1.50 Å — la distance N-N intermoléculaire la plus faible est même supérieure à 3.50 Å dans le cristal — et une distance Mo-C de 3.30 Å, on montre que l'angle θ_{ij} entre deux directions valencielles doit vérifier la relation $\theta_{ij} > 55°$. Cette considération implique l'exclusion de l'orbitale atomique f_z ($n_2 = I$, $n_2' = 0$) dont la valeur n'est positive que si $z > 0{,}775$. La considération des orbitales spd^2 (p. 116) montre que pour de telles valeurs de z ($z > 0{,}775$) la valeur de l'angle θ_{15} entre deux directions valencielles (ψ_1, ψ_5) serait inférieure à 53° ($\theta_{15} < 53°$). Une telle condition ($z > 0{,}775$) est donc inacceptable à priori puisqu'elle provoque un encombrement stérique.

Les quatre orbitales Ψ_i (i = 1,...,4) sont décrites par les équations suivantes, auxquelles nous joignons les quatre autres hybrides spd^2.

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} f_{z(x+y)} + \frac{1}{2} d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}} (0{,}675\ p_x + 0{,}737\ f_+)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} f_{z(x+y)} - \frac{1}{2} d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}} (0{,}675\ p_y - 0{,}737\ f_-)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} f_{z(x+y)} + \frac{1}{2} d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}} (0{,}675\ p_x + 0{,}737\ f_+)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} f_{z(x+y)} - \frac{1}{2} d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}} (0{,}675\ p_y - 0{,}737 f_-)$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} p_z - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z+y}$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z+y}$$

$$\Psi_7 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} p_z - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z+x}$$

$$\Psi_8 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z+x}$$

Chacune des quatre orbitales Ψ_5, Ψ_6, Ψ_7, Ψ_8 est du type spd^2 ; chacune des quatre orbitales Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4 possède 52,2 %, 22,8 % et 25 % de caractères respectifs f, p, d ; réduites à la même échelle, les orbitales atomiques s, p, d, f paraissent participer à l'ensemble de la structure dans les proportions respectives suivantes : 12,5 %, 23,9 %, 37,5 %, 26,1 %.

En définitive, l'hybridation des orbitales atomiques du molybdène dans $Mo(CN)_8^{-4}$, est déterminée par la formule $spd^2\ (pf)^2\ df$.

Le tableau 53 donne les valeurs de x, y, z qui assurent les maxima des orbitales Ψ_i, (i = I,...,8).

TABLEAU 53

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8
x	0,950	0	—0,950	0	0	0	0,632	—0,632
y	0	—0,950	0	0,950	—0,632	0.632	0	0
z	0,312	—0,312	0,312	—0,312	0,774	0,774	—0,774	—0,774

Les angles θ_{ij} formés par les orbitales hybrides Ψ_i, Ψ_j sont consignés dans le tableau 54.

TABLEAU 54

θ_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8
1	—	95°36'	143°28'	95°36'	76°	76°	68°57'	147°24'
2		—	95°36'	143°28'	68°57'	147°24'	76°	76°
3			—	95°36'	76°	76°	147°24'	68°57'
4				—	147°24'	68°57'	76°	76°
5					—	78°27'	126°52'	126°52'
6						—	126°52'	126°52'
7							—	78°27'
8								

La moyenne θ_m des quatorze angles les plus faibles vaut : $\theta_m = 74°20'$.

On peut dresser le tableau 55 qui permet la comparaison entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales ; si on se souvient que ces dernières peuvent admettre une erreur de $\pm 5°$, on constate un accord excellent entre théorie et expérience.

TABLEAU 55

n	Théorie	Expérience
14	74°20'	73°42'
4	95°36'	95°36'
4	126°52'	129°50'
2	143°28'	138°55'
4	147°24'	147°23'

L'atome de molydène dans son état normal correspond à la configuration électronique suivante :

$$Mo = K^2\ L^8\ M^{18}\ (4s)^2\ (4p)^6\ (4d)^5\ (5s)^1.$$

On peut associer à l'ion Mo^{+4}, la configuration suivante :

$$Mo^{+4} = K^2\ L^8\ M^{18}\ (4s)^2\ (4p)^6\ (4d)^2.$$

En faisant intervenir les 16 électrons de liaison, l'atome Mo^{+4} possède ainsi un nombre d'électrons (54) égal à celui du xénon. PAULING [103] a déjà souligné un fait similaire à propos de $Zn(NH_3)_4^{+2}$ et $Fe(CN)_6^{-4}$ qui sont

apparentés — sous ce rapport — au krypton. Seize électrons sont à distribuer dans les orbitales hybrides.

$4\ d_{z+y}$, $4\ d_{z+x}$, $4\ d_{xy}$	6 électrons.
$5\ s$	2
$5\ p_z$	2
$4\ f_{z(x+y)}$	2
$(5\ p_x\ ,\ 4\ f_+)$	2
$(5\ p_y\ ,\ 4\ f_-)$	2
	16 électrons.

Les deux orbitales atomiques d_z et d_{x+y} sont disponibles et il reste 2 électrons à placer dans la configuration moléculaire. S'ils suivaient la règle de HUND, l'un d'eux occuperait l'orbitale d_z et l'autre occuperait l'orbitale d_{x+y}. Le moment magnétique de spin vaudrait 2,83 magnétons de Bohr : l'anion Mo $(CN)_8^{-4}$ serait paramagnétique, contrairement à l'évidence expérimentale. Comme VAN VLECK [103] l'a fait remarquer, dans l'état moléculaire, les forces interatomiques sont capables de détruire non seulement le couplage spin-orbite, mais aussi le couplage RUSSELL-SAUNDERS, en sorte que l'état de plus basse énergie soit celui de spin minimum plutôt que de spin maximum comme il est requis par la règle de HUND. En conséquence de la remarque de VAN VLECK, la résultante de spin à introduire dans la formule de BOSE-STONER, pour la calcul de la susceptibilité magnétique des sels métalliques, ne serait pas celle requise par la règle de HUND - applicable à l'état atomique — mais une valeur nettement moins élevée. Par analogie, rien n'oblige absolument à considérer dans notre cas que les deux électrons occupent les deux orbitales d_{x+y} et d_z.

Mais nous avons ici dans notre théorie un argument pour prouver que ni l'orbitale d_{x+y}, ni l'orbitale d_z ne sont occupées par un électron célibataire. En effet, d'après la théorie des groupes, l'orbitale d_{x+y} est du type « π-liant » en sorte que l'orbitale de liaison formée à partir de cette orbitale atomique d_{x+y} et les orbitales p_x et p_y des groupes voisins $C{\equiv}N$, est très forte, conformément à la règle de KIMBALL [93] ; l'orbitale d_z ne peut former que des orbitales π faibles, eu égard à cette règle. Deux électrons peuvent occuper une pareille orbitale forte de type π (construite sur d_{x+y}), puisque l'énergie d'une telle orbitale π est considérablement plus faible que la somme des énergies des orbitales atomiques d_z et d_{x+y}. Cette disposition entraîne donc la formation d'une liaison π à neuf centres (le groupe $C{\equiv}N$ étant considéré comme centre) et à deux électrons, conférant un certain caractère double à la liaison Mo-C.

Par conséquent, dans notre modèle théorique, aucun électron n'est célibataire et la susceptibilité magnétique est nulle. La structure décrite par la théorie prévoit donc le diamagnétisme imposé par l'expérience.

Conclusion

Il a été possible de faire une étude théorique de l'hybridation dans le cas de la valence huit, grâce à la théorie des groupes. La structure des liaisons est engendrée par un mode d'hybridation $spd^2\ df\ (\overline{pf})^2$ différent de ceux suggérés par PAULING (93) et KIMBALL (94) (sp^3d^4) et HIGMAN (96) (sp^2d^4f).

La théorie nous a permis d'écrire huit orbitales dont les propriétés s'accordent parfaitement avec les informations expérimentales (les diagrammes de diffraction des rayons X (89) et les mesures magnétiques (91)) relatives à la molécule $K_4\ Mo\ (CN)_8\ .\ 2\ H_2\ O$.

6. — CONDITIONS DE VALIDITÉ DE LA THÉORIE DE L'HYBRIDATION

En faisant appel à la théorie des groupes, nous avons calculé les orbitales hybrides de structures atomiques possédant les valences cinq, six (110) et huit, dont la plupart restaient indéterminables par la méthode classique.

La bonne concordance entre nos résultats théoriques et les mesures expérimentales constitue déjà en soi une preuve indiscutable de la validité de la théorie de l'hybridation proposée par PAULING. Par voie de corollaire, la méthode systématique basée sur la théorie des groupes s'inscrit donc au nombre des techniques d'étude de la structure électronique de la liaison chimique.

La transcription du concept de PAULING dans la théorie des groupes se recommande ainsi tout d'abord de son aspect pragmatique, mais aussi et surtout — nous allons le démontrer — de l'interprétation simple qu'elle apporte à cette théorie de l'hybridation.

Rappelons d'abord à grands traits le raisonnement de Pauling.

Dans son état normal non hybridé, l'atome X possède n électrons valenciels dans des orbitales dégénérées $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$. Pour réaliser la liaison X-Y dans la molécule XY_n, l'atome Y, en se rapprochant de X, provoque une déformation de la distribution électronique des couches valencielles de X, qu'on peut décrire dans la théorie des perturbations. Tout se passe comme si on appliquait au hamiltonien normal H de l'atome X, un hamiltonien de perturbation W. Le système perturbé est donc décrit par les fonctions d'onde d'approximation zéro engendrées par l'opérateur de perturbation W. D'après la théorie des perturbations (voir p. 37), si B représente la matrice qui rend diagonale la matrice de perturbation $M = (\varphi_i\ ,\ W\varphi_j)$, $(i, j = 1, \ldots n)$, ces fonctions d'onde s'écrivent $\vec{\Psi} = B^{-1}\vec{\varphi}$, $\vec{\varphi} = (\varphi_1, \ldots, \varphi_n)$.

C'est à ce niveau que PAULING émet son postulat par lequel il évite la détermination des valeurs propres et des vecteurs propres de l'opérateur W :

d'après ce postulat, les n fonctions d'approximation zéro forment un système orthonormé et elles possèdent chacune un maximum dans la direction valencielle respective.

Les conditions imposées par PAULING sont acceptables — nous l'avons vu — encore qu'en nombre insuffisant lorsque la valence est d'ordre élevé. Dans tous les cas, la théorie des groupes fournit les informations complémentaires indispensables.

Néanmoins, ce raisonnement de PAULING pose une énigme, car, adoptant toutes les idées de la théorie des perturbations, il omet les étapes essentielles des calculs imposés par cette théorie — le postulat de Pauling ayant justement pour objet de court-circuiter ces calculs — sans pour cela que les solutions, auxquelles il conduit, s'écartent le moins des données expérimentales.

Nous nous proposons de lever cette énigme et de rétablir la continuité du raisonnement imposé par la théorie des perturbations. Par le fait même, nous dégageons la condition sine qua non de la validité du concept d'hybridation.

Rappelons à cet effet que la théorie des groupes affirme (134) que les hybrides vérifient la relation

$$\vec{\Psi} = A^{-1} \vec{\varphi}, \tag{186}$$

tandis que la théorie des perturbations (voir relations 87, 88 et 89) impose la relation.

$$\vec{\Psi} = B^{-1} \vec{\varphi} \tag{187}$$

où B est la matrice qui ramène à la forme diagonale la matrice de perturbation

$$M = (\varphi_i , W \varphi_j), \ (i, j = 1, ..., n) \ (*). \tag{188}$$

On en déduit que

$$A = B. \tag{189}$$

C'est-à-dire que la matrice des coordonnées symétriques A par rapport à la représentation Ξ (129) s'identifie à la matrice des vecteurs propres de la matrice M associée à l'opérateur de perturbation W.

Recherchons les conditions dans lesquelles cette identité est vérifiée.

Nous pouvons décrire les dispositions valencielles dans le sous-groupe

(*) Nous admettons dans tout ce qui suit que l'opérateur W sélectionne dans les orbitales atomiques, celles qui engendrent des représentations irréductibles du groupe dans lequel W est invariant (voir relation 129, p. 74).

cyclique C_n du groupe que possède en fait la molécule XY_n. La matrice des coordonnées symétriques A, définie par la relation (14), s'écrit

$$(A_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{n}} (\omega^{(j-1)(k-1)}), \omega = e^{\frac{2\pi i}{n}} . \qquad (190)$$

Puisque A ramène M à la forme diagonale $(a_k \delta_{kl})$, *la matrice M est circulante.*

En effet, le terme général $M_{j,m}$ de cette matrice est défini par la relation

$$M_{j,m} = \Sigma_k \Sigma_l \frac{1}{\sqrt{n}} \omega^{-(j-1)(k-1)} a_k \delta_{kl} \frac{1}{\sqrt{n}} \omega^{(l-1)(m-1)} \qquad (191)$$

Le développement permet d'écrire successivement

$$M_{j,m} = \frac{1}{n} \Sigma_k \omega^{-(j-1)(k-1)} a_k \omega^{(k-1)(m-1)}, \qquad (192)$$

$$M_{j,m} = \frac{1}{n} \Sigma_k a_k \omega^{(k-1)(m-j)} \qquad (193)$$

d'où il résulte que toute transformée d'une matrice diagonale par la matrice A définie par la relation (190), est circulante. La proposition annoncée est donc établie.

Nous avons ainsi démontré que la *condition nécessaire* à la validité de la théorie de l'hybridation est que la matrice de perturbation M soit circulante. Dans ce cas la matrice B des vecteurs propres de l'opérateur W est identique à la matrice des coordonnées symétriques A : la détermination des coefficients des orbitales atomiques dans l'expression des hybrides est donc bien indépendante des valeurs propres de l'opérateur W.

La *condition est suffisante* : si la matrice $M = (\varphi_i, W \varphi_j)$, (i, j = 1, ..., n) est circulante, l'opérateur de perturbation W engendre des hybrides équivalents Ψ_j qui se permutent quand on applique aux orbitales atomiques φ_i les opérations de symétrie du groupe pour lequel W est invariant.

La démonstration est immédiate.

Puisque la matrice M est circulante, la matrice A définie par la relation (190) la ramène à la forme diagonale. Dès lors, les fonctions d'approximation zéro s'écrivent $\vec{\Psi} = A^{-1} \vec{\varphi}$.

De toute évidence, M commute avec les matrices σ_i de la représentation Ξ induite par les permutations des sommets d'un polygone régulier à n côtés (ou un polyèdre, si M est composée-circulante). Par conséquent si $\vec{A}_k$ est vecteur propre de M, $\sigma_i \vec{A}_k$ est également vecteur propre de M et $\vec{\Psi}'$, défini par

$$\vec{\Psi}' = \sigma_i^{-1} A^{-1} \vec{\varphi}, \qquad (194)$$

est également solution de l'opérateur W.

On passe de $\vec{\Psi'}$ à $\vec{\Psi}$ en appliquant l'opération C_i aux orbitales atomiques φ_i. La relation

$$C_i \vec{\Psi'} = \sigma_i^{-1} \Lambda^{-1} A \vec{\varphi} = \Lambda^{-1} \vec{\varphi}, \tag{195}$$

qui traduit cette transformation, est vérifiée puisqu'on a admis (voir p. 74 et 123) que

$$A = \Lambda \sigma_i \Lambda^{-1}. \tag{196}$$

Par conséquent, l'application des opérations de symétrie du groupe pour lequel W est invariant, aux orbitales atomiques, a pour effet de permuter les fonctions d'onde d'approximation zéro de cet opérateur (hybrides).

Ce qui démontre la proposition annoncée.

Les fonctions d'onde hybrides sont très localisées dans l'espace. Cette propriété spéciale soulève la question de savoir si le raisonnement précédent conserve quelque valeur dès que se manifestent les effets de délocalisation électronique de type σ. En vue d'apporter une réponse à cette question fondamentale, comparons sur le terrain de la théorie des groupes, les orbitales hybrides de PAULING et les orbitales moléculaires de MULLIKEN.

Soit une molécule, que nous désignons par $X Y_1 ... Y_n$, où chaque atome périphérique Y_i ($i = 1, ..., n$) est lié par orbitale σ à l'atome central X.

Les orbitales atomiques $\varphi_1, ..., \varphi_n$ de l'atome X et les orbitales atomiques $\psi_1, ..., \psi_n$ des atomes respectifs $Y_1, ..., Y_n$ participent à la formation des liaisons $X\text{-}Y_i$; chaque orbitale ψ_i est symétrique par rapport à l'axe de liaison $X\text{-}Y_i$.

Soient les vecteurs $\vec{\varphi} = (\varphi_1, ..., \varphi_n)$ et $\vec{\Phi} = (\psi_1, ..., \psi_n)$. (197)

La molécule possède le groupe G dont les g opérations de symétrie R_i ($i = 1, ..., g$) permutent les atomes $Y_1, ..., Y_n$. Les formes matricielles P_i de ces permutations constituent une représentation linéaire Ξ de G. Désignons par Λ la matrice unitaire qui effectue la transformation canonique de Ξ.

Les orbitales φ_i ($i = 1, ..., n$), que nous avons choisies sur l'atome X, vérifient la relation (198) : c'est-à-dire que nous avons choisi dans l'ensemble des fonctions d'onde atomiques de X, celles qui engendrent les représentations irréductibles de Ξ.

$$R_i \vec{\varphi} = \Lambda P_i \Lambda^{-1} \vec{\varphi}. \tag{198}$$

Les orbitales ψ_i ($i = 1, ..., n$) vérifient la relation (199)

$$R_i \vec{\Phi} = P_i \vec{\Phi}. \tag{199}$$

Recherchons les combinaisons linéaires $\vec{L} = B\vec{\Phi}$ des ψ_i qui se transforment en engendrant les mêmes représentations irréductibles de Ξ. Ces combinaisons vérifient donc la relation

$$R_i \vec{L} = \Lambda P_i \Lambda^{-1} \vec{L} = \Lambda P_i \Lambda^{-1} B \vec{\Phi}. \tag{200}$$

Mais on a aussi

$$R_i \vec{L} = R_i B \vec{\Phi} = B P_i \vec{\Phi}. \tag{201}$$

L'identification de (200) et (201) conduit à

$$\Lambda P_i \Lambda^{-1} B \vec{\Phi} = B P_i \vec{\Phi}. \tag{202}$$

D'où il ressort clairement que $B = \Lambda$ (203)

On obtient directement ce résultat si on note que, par définition (voir p. 13), ces combinaisons linéaires forment un système de coordonnées symétriques des ψ_i par rapport à Ξ.

Par conséquent, les orbitales moléculaires de MULLIKEN $\vec{M}$ s'écrivent

$$\vec{M} = \vec{\varphi} + \text{diag}\,(a_1, \ldots, a_n)\,\Lambda\vec{\Phi} \tag{204}$$

Les coefficients a_i ($i = 1, \ldots, n$) définissent la polarité des orbitales M_i.

Tenant compte de ce que les orbitales hybrides de PAULING $\vec{P}$ s'écrivent $\vec{P} = \Lambda^{-1}\vec{\varphi}$, on est amené à rechercher des combinaisons linéaires $\vec{M'}$ des orbitales $\vec{M}$ qui s'expriment en fonction des hybrides $\vec{P}$ de PAULING.

De toute évidence, ces combinaisons s'écrivent

$$\vec{M'} = \Lambda^{-1}\vec{M} = \Lambda^{-1}\vec{\varphi} + \Lambda^{-1}\,\text{diag}\,(a_1, \ldots, a_n)\,\Lambda\vec{\Phi}\,. \tag{205}$$

La fonction d'onde totale Ψ_T^M construite sur les orbitales moléculaires $\vec{M}$, est définie par le déterminant suivant où l'astérisque désigne une orbitale à spin négatif.

$$\Psi_T^M = \begin{vmatrix} M_1(1) \ldots & M_n(1) & M_1^*(1) \ldots & M_n^*(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ M_1(2n) \ldots & M_n(2n) & M_1^*(2n) \ldots & M_n^*(2n) \end{vmatrix} \tag{206}$$

On voit immédiatement que les orbitales $\vec{M'} = \Lambda^{-1}\vec{M}$ engendrent la même fonction d'onde totale, c'est-à-dire qu'on a $\Psi_T^M = \Psi_T^{M'}$.

On en déduit que les orbitales délocalisées de MULLIKEN $\vec{M}$ sont en fait

équivalentes à leurs combinaisons linéaires $\vec{M'}$ qui s'expriment en fonction des orbitales hybrides de Pauling $\vec{P}$ et d'un terme supplémentaire que nous allons analyser.

La matrice A d'ordre n peut s'écrire $A = (\lambda_{ij})$. Calculons dans (205) la j ème orbitale moléculaire M'_j :

$$M'_j = \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_{ij}\,\varphi_i + \sum_{k=1}^{k=n} [\lambda_{kj}\ \alpha_k\ (\sum_{i=1}^{i=n} \lambda_{ki}\ \psi_i)]. \qquad (207)$$

En mettant en évidence ψ_i, on a

$$M'_j = \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_{ij}\,\varphi_i + \sum_{i=1}^{i=n} \psi_i\ (\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k\ \lambda_{kj}\ \lambda_{ki}). \qquad (208)$$

Mettons aussi en évidence la portion de l'orbitale M'_j, qui décrit la liaison $X\text{-}Y_j$ totalement localisée :

$$M'_j = \sum_{i=1}^{i=n} \lambda_{ij}\,\varphi_i + \psi_j \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k\,\lambda^2_{kj} + \sum_{i=1,\,i\neq j}^{i=n}\ \psi_i\ (\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k\ \lambda_{kj}\ \lambda_{ki}). \qquad (209)$$

La relation (209) analyse la constitution de l'orbitale moléculaire délocalisée M'_j : le premier terme décrit l'orbitale hybride de Pauling émanant de l'atome X et pointant vers Y_j, le second terme mesure la contribution apportée par l'orbitale atomique ψ_j émanant de l'atome Y_j à la constitution de la liaison entièrement localisée $X\text{-}Y_j$, tandis que le troisième terme, en précisant la contribution des autres atomes Y_i ($i = 1, \ldots, n, i \neq j$) à la formation de la liaison $X\text{-}Y_j$, définit la correction de délocalisation à apporter à la fonction localisée Ψ_{xy_j} construite sur les deux atomes X et Y_j. On souligne expressément cet aspect de délocalisation en écrivant la relation (210)

$$M'_j = \Psi_{xy_j} + \sum_{i=1,\ i\neq j}^{i=n}\ \psi_i\ (\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k\ \lambda_{kj}\ \lambda_{ki}). \qquad (210)$$

La matrice A étant orthogonale, le produit scalaire de deux vecteurs-colonnes est nul ; partant, si les coefficients α_k étaient tous égaux, la correction de délocalisation serait donc nulle.

Remarquons que la relation (205), qui exprime en toute généralité la dépendance entre orbitales hybrides de Pauling et orbitales délocalisées, ne fait appel qu'aux coefficients de polarité des orbitales moléculaires et aux vecteurs-colonnes de la matrice A qui ramène à la forme canonique les

matrices P_i exprimant les permutations induites dans les atomes par les opérations de symétrie du groupe G que possède la molécule.

Cette relation établit donc formellement que la théorie de l'hybridation subsiste pleinement en dépit de l'intervention du phénoméne de délocalisation considéré.

En conclusion de ce paragraphe, rappelons que nous avons apporté une interprétation cohérente à la théorie de l'hybridation qui apparaît désormais dans la méthode des perturbations comme une simple conséquence du fait que la matrice de perturbation M est circulante. Cette propriété de la matrice de perturbation constitue en fait la condition nécessaire et suffisante à la justification du concept d'hybridation dans la théorie des perturbations.

Au lieu de s'appliquer uniquement aux molécules à liaisons localisées, le concept d'hybridation s'est avéré utilisable pour l'étude des liaisons chez lesquelles se manifestent des effets de délocalisation électronique de type σ. Dès lors, loin de s'exclure, la théorie de PAULING et la théorie de MULLIKEN sont donc conciliées sur le terrain de la théorie des groupes, ainsi que nous l'avons établi in abstracto dans la relation (209) qui généralise une règle due à COULSON, en précisant exactement la portée du concept d'hybridation dans l'étude de la liaison chimique.

CONCLUSIONS

Sans reprendre les conclusions partielles qui jalonnent notre mémoire, nous voudrions dégager leur mode d'enchaînement et la convergence de nos résultats pour établir l'efficacité d'une application de la théorie des groupes à la chimie.

Grâce à l'introduction des coordonnées symétriques de Garnir en chimie quantique, nous avons d'abord déterminé dans la méthode L.C.A.O. les orbitales moléculaires de l'hexaphénylbenzène. Nous avons prévu, dans l'hypothèse de planéité, les propriétés de structure et la réactivité chimique de cette molécule ; après quoi nous avons appliqué la théorie de l'hybridation aux valences cinq et huit, ayant en vue de dégager les conditions de validité et le domaine d'application de cette théorie.

Pour en arriver là, il nous fallait amener à pied d'œuvre tous les matériaux de la théorie des groupes avec la technique de leur emploi dans les deux grandes méthodes de calcul variationnel et de perturbation de la mécanique ondulatoire. Après avoir précisé les conditions dans lesquelles un opérateur matriciel peut prendre la forme canonique, après avoir exposé la technique des calculs nécessaires pour effectuer cette transformation, nous avons exprimé cet opérateur dans les méthodes variationnelles et de perturbation en fonction des coordonnées symétriques de Garnir.

L'étude de l'hexaphénylbenzène peut être considérée comme modèle d'application de ces méthodes. La détermination des énergies électroniques et des orbitales moléculaires s'avérait impossible par la méthode classique, celle-ci conduisant à un déterminant séculaire du 42^{e} ordre insoluble. Au contraire, l'application de la théorie des groupes a pour effet de transformer l'opérateur matriciel du 42^{e} ordre de l'hexaphénylbenzène pour le résoudre en formes extrêmement simples de 3 opérateurs d'ordre cinq doublement dégénérés et 1 opérateur d'ordre deux, dégénéré six fois.

La méthode d'approximation que nous avons mise au point, permet d'exprimer linéairement les énergies de polarisation en fonction des indices statiques de structure. En l'appliquant aux résultats précédemment obtenus dans l'étude de l'hexaphénylbenzène, nous avons pu prévoir l'aptitude de cette molécule à subir les réactions de substitution et d'addition.

En marge de la deuxième application de la théorie des groupes à l'étude des valences cinq, six ([110]) et huit, nous avons d'abord établi une formule qui détermine directement — sans calcul ni analyse de caractères — les représentations associées aux orbitales atomiques. Une telle substitution à la méthode classique était en fait nécessaire pour une détermination systématique des vecteurs-hybridations que requérait notre étude.

Tant dans la théorie de la valence cinq que dans celle de la valence huit, nous avons déterminé les fonctions d'onde hybrides, leurs caractéristiques électroniques, directionnelles, de force et de stabilité.

Les solutions théoriques de la valence cinq conduisent principalement aux structures bipyramidales trigonales et pyramidales tétragonales conformes à l'expérience. Alors que l'hybridation pure, dans laquelle cinq orbitales atomiques sont simultanément hybridées, n'a pas été reconnue avec certitude dans la pratique, les structures trigonales et carrées de l'expérience apparaissent désormais comme manifestations singulières de la valence cinq dans les groupes C_{3v} et C_{4v}.

La solution théorique de la valence huit chez $K_4 Mo(CN)_8 . 2H_2O$, dans les groupes D_{2d} et C_s, apporte un argument décisif en faveur du modèle idéal proposé par Hoard et Nordsieck sur la base de leur interprétation des diagrammes de diffraction X. Nos calculs révèlent l'inexactitude des formes d'hybridation proposées par divers théoriciens, en vue d'expliquer ce modèle. Par contre, la configuration électronique recommandée par notre méthode engendre des orbitales dont les propriétés structurales et magnétiques s'accordent parfaitement avec les mesures expérimentales.

La condition nécessaire et suffisante à la justification du concept d'hybridation dans la théorie des perturbations, réside dans la propriété que possède l'opérateur de perturbation d'engendrer une matrice de perturbation circulante.

La recherche du domaine de validité de ce concept d'hybridation a permis ensuite d'établir in abstracto l'expression analytique de la dépendance qui existe entre les orbitales moléculaires délocalisées de Mulliken et les orbitales hybrides de Pauling.

En dehors de l'interprétation théorique donnée au postulat de Pauling à propos d'un hybride binaire de type sp et de quelques cas assez rares des valences trois et quatre, on manquait d'arguments valables pour justifier son bien-fondé. Notre méthode permet d'étaler largement l'éventail de ses applications : la confrontation de nos résultats théoriques avec les informations expérimentales fournit une raison solide d'affirmer sa validité.

Étant donné l'importance fondamentale du postulat de Pauling et de la théorie de l'hybridation, c'est là un des résultats les plus intéressants de nos recherches.

BIBLIOGRAPHIE

1. Garnir, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 1946, 7-10, p. 357.
2. Garnir, *Théorie de la représentation linéaire des groupes symétriques.* Thèse d'Agrégation. Liège, 1950, p. 74.
3. Mulliken, Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules. *Journ. Chem. Phys.*, 1955, vol. 13, n° 11, p. 1997.
4. Duculot, *Acad. Roy. Sc. Belgique*, Mémoire, t. XXX, fasc. 4, 1957.
5. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra.* Tome II, D. Van Nostrand C° Inc, New York, 1949.
6. Barriol, *Mécanique Quantique*, p. 25, Presses Universitaires de France 1952.
7. Brester, *Zts. f. Physik*, 1924, 24, p. 324.
8. Littlewood, *Theory of Group Characters*, p. 27. Oxford University Press, 1940.
9. Ritz, *J. f. reine und angew. Math.*, 1909, I, p. 135.
10. Eckart, *Phys. Rev.*, 1930, 36, p. 878.
11. Schroedinger, cité par Pauling et Wilson, *Introduction to quantum mechanics.* Mc. Graw-Hill, New- York, 1935, p. 151.
12. Duculot, *C.R. Ac. Sc. Paris*, 1956, 243, p. 378.
13. Huckel, *Zts. f. Phys*, 1930, 60, p. 423 ; 1931, 70, p. 204.
14. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, p. 69.
15. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, p. 70.
16. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, p. 80.
17. Wheland, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, p. 2025.
18. Duculot, *C.R. Ac. Sc. Paris*, 1956, 242, p. 2641.
19. Roothaan et Mullikens, *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, p. 118.
20. Coulson, *Proc. Roy. Soc.* A, 1939, 169, p. 413.
21. Coulson et Longuet-Higgins. *Rev. Scient.*, 1947, 85, p. 929.
22. Mofitt, *Trans. Far. Soc.*, 1949, 45, p. 373.
23. B. et A. Pullman, *Théories électroniques de la chimie organique.* Masson, 1952, p. 595, 596.
24. Slater, *Phys. Rev.* 1931, 38, p. 1109.
25. Vroelant et Daudel, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1949, 16, p. 1949.
26. Hartmann, *Z. f. Naturforschung* A, 1947. 4 février. Voir aussi Chalvet. Thèse. Paris, 1954 ; *Rev. Quest. Scient.*, 1956, Juillet, p. 440.
27. Coulson, *Proc. Roy. Soc.* A 1939, 169, p. 413.
28. Coulson, *Volume commémoratif Victor Henri*, Desoer, Liège, 1948, p. 15.
29. B. et A. Pullman, *loc. cit. 23*, p. 357.
30. Mulliken et Rieke, *Rep. Prog. Phys.*, 1941, 8, p. 233.
31. Longuet-Higgins, *J. Chem. Soc. London*, 1955, p. 2552.
32. Daudel et Vroelant, *Comptes rendus Ac. Sc. Paris*, 1949, 228, p. 339.
33. B. et A. Pullman, *loc. cit. 23*, p. 227.
34. Daudel, *L'onde électronique et la chimie moderne.* Presses Universitaires de France, 1952, p. 116.
35. Daudel, Sandorfy, Vroelant, Yvan et Chalvet. *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 17, p. 66.
36. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, p. 900.
37. Coulson et Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* A. 1947, 191, p. 39 ; 1947, 192, p. 16 ; 1947, 193, p. 247.

38. BURKITT, COULSON et LONGUET-HIGGINS. *Trans. Far. Soc.*, 1951, 47, p. 553.
39. B. et A. PULLMANN, *loc. cit. 23*, 1952, pp. 569 et 582.
40. BROWN, *Australian Journ. Scient. Research*, 1949, 2, p. 564.
41. BROWN, *J. Proc. Roy. Aust. Chem. Inst.*, 1950, 691, p. 3249.
42. SEEL, *Zts. Naturforsch.*, 1948, 3a, p. 35.
43. B. et A. PULLMANN, *loc. cit. 23*, p. 597.
44. HEITLER et LONDON, *Zts. f. Physik*, 1927, 44, p. 455.
45. PAULING, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 1928, 14, p. 359 ; *J. Amer. Chem. Soc.* 1931, 53, p. 1367.
46. BAK, *Det. Kgl. Danske Vid. Sels*, 1946, 16, p. 23.
47. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, 1932, 40, p. 55 ; 1932, 41, p. 751 ; 1933, 43, p. 279 ; *J. Chem. Phys.*, 1933, I, p. 492.
48. HUND, *Zts. f. Physik.*, 1931, 73, p. 24 ; 1931, 73, p. 565 ; 1932, 74, p. 429.
49. COULSON, *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, t. XVIII, p. 12. Paris, 12-16 avril 1948.
50. PULLMAN, *La structure moléculaire*, p. 34. Presses universitaires de France (1943).
51. DUCHESNE, *Ac. Roy. Sc. Belg. Mém.*, 1952, t. XXVI, fasc. 7, p. 34.
52. DAUDEL et BUCHER, *J. Chim. Phys.*, 1945, 42, p. 6.
53. PAULING, *Nature de la liaison chimique*. Presses universitaires de France, 1949, pp. 109 et 112.
43. PAULING et WILSON, *Introduction to quantum mechanics*, McGraw Hill (1935), p. 112.
55. THOMAS, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1927, 23, p. 542. — FERMI, *Zts. f. Phys.*, 1928, 48, p. 73 ; 1928, 49, p. 550.
56. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, p. 1367 ; *La nature de la liaison chimique*, Chap. III.
57. BACHER et GOUDSMIT, *Phys. Rev.*, 1934, 948, p. 46. — SHENSTONE, *Phys. Rev.* 1947, 72, p. 411.
58. VOGE, *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, p. 984.
59. VAN VLECK, *J. Phys. Chem.*, 1952, 56, p. 295.
60. COULSON, *Valence*, p. 196. Clarendon Press Oxford 1953.
61. Voir aussi B. et A. PULLMAN, *loc. cit. 23*, p. 46.
62. PAULING et SHERMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, p. 1450.
63. Voir aussi GLASSTONE, *Theoretical Chemistry*, p. 107. VAN NOSTRAND, 1948.
64. GLASSTONE, *ibid.*, p. 108.
65. HULTGREN, *Phys. Rev.*, 1932, 40, p. 891.
66. DAUDEL-BUCHER, *J. Chimie Physique*, 1945, 42, p. 20.
67. KIMBALL, *Journ. Chem. Phys.*, 1940, 8, p. 188.
68. KIMBALL, *ibid.*, p. 191.
69. GARNIR et TOUSSAINT, *Bull. Ac. Roy. Sc. Belgique*, 1946, 5e série, tome XXXII, p. 508.
70. MACCOLL, *Trans. Farod. Soc.*, 1950, 46, p. 369.
71. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72, p. 4493 ; *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, p. 900.
72. WIGNER, *Göttingen Nachrichten* A, 1930, p. 133.
73. BETHE, *Annalen der Physik*, 1929, 3, pp. 133-276.
74. DUCULOT, *J. Phys. et le Radium*, 1954, 15, p. 644. *Mémoire Acad. Roy. Sciences*, Bruxelles, 1957, tome XXX, fasc. 4 ; *Cahier de physique*, 1957, 80, p. 159 ; Thèse Doctorat, Paris, 1954.

75. WIGNER, von NEUMANN, *Zts. f. Phys.*, 1928, 49, p. 73.
76. BROCKWAY et BEACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, p. 1836. — ROUAULT, *C.R. Acad. Sc. Paris.*, 1938, 207, p. 620.
77. EWENS et LISTER, *Trans. Farad. Soc.*, 1938, 34, p. 1358.
78. WELLS, *Z. Krist.*, 1938, 99, p. 367.
79. HELMHOLZ et ROGERS, (travail inédit, cité par PAULING dans *Nature de la liaison chimique*)
80. BRASSEUR, DE RASSENFOSSE, PIÉRARD, *Zts. Krist.*, 1934, 88, p. 120. — PORTER, *J. Chem. Soc.* 1938, p. 368.
81. WELLS, *Proc. Roy. Soc.* A, 1938, 167, p. 169.
82. DICKINSON R, *J.A.C.S.* 1922, 44, p. 2404. — DICKINSON B., *Zts. Krist.* 1934, 88, p. 281.
83. Colloque International sur les fonctions d'onde moléculaires, Paris 1958.
84. LORD. C. Cfr. J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, t. 26 ; Springer, Heidelberg, (sous presse).
85. L. PAULING, *Nature de la liaison chimique*, p. 112.
86. PENNEY et ANDERSON, *Trans. Farad. Soc.*, 1937, 33, p. 1363.
87. BUCKNELL et WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 298.
88. WILLARD et THIELKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, p. 2609.
89. HOARD et NORDSIECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, p. 2853.
90. PAULING, *Nature de la liaison chimique*, p. 111.
91. CAMERON, *Imp. Coll. of Science and Technology*, South Kensington, cité par PENNEY et ANDERSON (86).
92. VAN VLECX, *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, p. 803.
93. PAULING, *Nature de la liaison chimique*, p. 109.
94. KIMBALL, *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, p. 188, cfr. p. 198.
95. SHIRMAZAN et DIATKINA, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.R.R.*, 1952, 82, n° 5, p. 755.
96. HIGMAN, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, p. 222.
97. HULTGREN, *Phys. Rev.*, 1932, 40, p. 891.
98A. KIMBALL, *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, p. 188, voir p. 196.
98B. KIMBALL, *ibid.*, p. 191.
99. DUCULOT, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 1957, 245, p. 692.
100. DAUDEL, *Les fondements de la chimie théorique*. Gauthier-Villars, Paris, 1956, p. 195.
101. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, p. 1367.
102. HARTREE, *Reports on Progress in Physics*, Physical Society 1946, 11, p. 113.
103. PAULING, *General Chemistry*, 1954, p. 487, Freeman and Company, San Francisco.
104. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, p. 807.
105. COULSON, *J. Chem. Soc.*, 1956, 703, p. 3650.
106. DUCULOT, *C.R. Ac. Sc. Paris*, 1956, 243, p. 378.
107. DUCULOT, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 1957, 245, p. 802.
108. COULSON, DAUDEL, *Dictionnaire des grandeurs théoriques descriptives des molécules (selon la mécanique ondulatoire)*, Fasc. 2. Mathematical Insitute. Oxford. Centre de chimie théorique. Paris.
109. BLOCH. *Zts. f. Phys.* 1929, 52, p. 655.
110. DUCULOT, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 1958, 247, p. 599.
111. DUCULOT, *C. R. Ac. Sc. Paris*, 1958, 247, p. 464.
112. RENARD, Communication personnelle.

Ouvrages généraux consultés.

Barriol. *Mécanique quantique.* Presses universitaires de France, 1952.
Coulson. *Valence.* Clarendon Press, Oxford, 1953.
Daudel. *Les fondements de la chimie théorique.* Gauthier-Villars, Paris, 1956.
de Broglie. *La mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules.* Gauthier-Villars, Paris, 1939.
Heisenberg. *Les principes de la théorie des quanta.* Paris, CNRS, 1932.
Littlewood. *The Theory of Group Characters.* Oxford University Press, 1940.
Murnaghan. *The Theory of Group Representations.* The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1938.
Pauling et E. B. Wilson. *Introduction to quantum mechanics.* McGraw-Hill Book Co Inc, New York, 1935.
Pauling. *Nature de la liaison chimique.* Presses Universtaires de France, 1949.
B. et A. Pullman. *Théories électroniques de la chimie organique.* Masson, Paris, 1952.
Speiser. *Théorie der Gruppen von endlicher Ordnung.* J. Springer, Berlin, 1927.
Syrkin et Dyatkina. *Structure of Molecules and the Chemical Bond.* Butterworths scientific Publications, London, 1950.
Wigner. *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren.* Braunschweig, 1931.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 5

Chapitre I. — Groupes de symétrie et réduction de leurs représentations 9

1. Définitions 9
2. Réduction des représentations à la forme canonique . 11
3. Coordonnées symétriques 13
4. Représentations irréductibles des groupes de symétrie . 17

Chapitre II. — Méthodes de la mécanique ondulatoire en usage en chimie et théorie des groupes 31

1. Opérateur et grandeur observable 31
2. Introduction de la théorie des groupes 33
3. Méthodes d'approximation 35
   Méthode de variation 36
   Méthode des perturbations 37

Chapitre III — Application a l'étude des hydrocarbures conjugués 41

1. Introduction 41
2. Configuration moléculaire de l'hexaphénylbenzène . . 41
3. Généralités 41
4. Représentation induite dans les orbitales atomiques . . 43
5. Système de coordonnées symétriques relatif à σ. Matrice A 43
6. Forme canonique de l'opérateur H 45
7. Matrice Π 45
8. Matrice C 46
9. Indices de liaison et de valence libre 46
10. Propriétés physico-chimiques 49
    distances interatomiques 49
    transition spectrale U-V 50
    énergie de résonance 51
    réactivité chimique 53

Hors-texte : 8 tableaux 64-65

Chapitre IV — Valences dirigées et hybridation . . . 65

1. Généralités 65
2. Théorie et calcul des orbitales hybrides 67

Méthode de Pauling 67
Méthode de Hultgren 70
Théorie de Daudel-Bucher 71
Méthode de Kimball 72
Méthode de Garnir-Toussaint 72
Critère de recouvrement maximum 72

3. Extension de la méthode de Pauling, basée sur la théorie des groupes 73

Principes 73
Calculs 74
Représentation Ξ, Π induites dans les hybrides . . 76
Représentations irréductibles associées aux orbitales électroniques atomiques. 77
A. Rappel de quelques propriétés des fonctions d'onde 77
B. Caractères des représentations associées aux fonctions d'onde atomiques 80
C. Représentations associées aux orbitales atomiques 84
D. Applications 85

4. Application à l'étude de la valence cinq 86

Généralités 86
Groupe D_{5h} 86
Groupe C_{5v} 89
Groupe C_{4v} 91
Groupe D_{3h} 94
Groupe C_{3v} 95
Discussion. Conclusion 98

5. Application à l'étude de la valence huit 101

Généralités 101
Groupe D_{4d} 106
Groupe C_s 111
Groupe D_{2d} 113
Conclusion 122

6. Conditions de validité de la théorie de l'hybridation . . 122

Conclusions 129

Bibliographie 131

Encyclopédie Agronomique et Vétérinaire

MANUEL DE L'AMÉLIORATION DES PLANTES

par **V. LATHOUWERS**

Docteur ès Sciences. Professeur à l'Institut agronomique de l'État à Gembloux

Tome I : **L'Amélioration générale** — **En réimp.**
Tome II : **L'Amélioration du Froment**, 580 pp., 66 fig. — **150,00**

LE CHÊNE PÉDONCULÉ ET LE CHÊNE ROUVRE

Leur culture en Belgique

par **A. POSKIN**

Professeur à l'Institut agronomique de l'État, à Gembloux.

1 vol. 283 p., 54 fig., 1 carte en couleurs. — br. **65,00**

PHYTOTECHNIE DE L'HEVEA — (HEVEA BRASIL.)

Botanique — Amélioration — Culture et Exploitation

par **M. FERRAND**

Ingénieur Agronome (A. I. Gx), Chef de la Division de l'Hevea de l'I N É A C, Direc. du Centre de Rech. de l'Inst. de Rech. pour les Huiles de Palme et Oléagineux de Paris

1 vol. 432 p., 67 fig., 2 hors-texte — **110,00**

ÉLÉMENTS DE MICROBIOLOGIE GÉNÉRALE ET AGRICOLE

par **G. VERPLANCKE**

Chargé de cours à l' Université de Gand et à l'Institut agronomique de Gand

1 vol. in-8°, 328 pp., 105 fig. — **Épuisé**

LES BOVINS

par **J. LAHAYE** et **J. MARCQ**

Professeur à l'École de Méd. vétérinaire, à Cureghem. Professeur à l'Institut agronomique à Gx.

Tome I : **La Connaissance du Bétail**, 1 vol. in-8°, 208 pp., 166 fig. — **130,00**
Tome II : *Volume* 1. **Ethnographie. Hygiène. Reproduction.** — **En réimpr.**
Volume 2. **Alimentation**, 1 vol. in-8°, 644 pp., 20 fig. — **En réimpr.**

TRAITÉ DE PATHOLOGIE MÉDICALE DES ANIMAUX DOMESTIQUES

par **F. LIÉGEOIS**

Professeur à l'École de médecine vétérinaire, à Cureghem.

1 vol. XXVI-926 p., 4e édition, 1955. — **560,00**

LA FERTILISATION DU SOL ET LES ENGRAIS

par **R. MEURICE**

Docteur en Sciences. Directeur de la Stat. de Chimie et de Physique Agric. de l'Etat, à Gx.

1 vol. in-8° ill., 280 p. — **Épuisé**

TRAITÉ D'ÉCONOMIE RURALE

par **A. DELOS**

Professeur à l'Institut agronomique de l'État, à Gembloux.

Tome I : **La Terre**, 1 vol. in-8°, 280 pp., 25 fig., — br. **50,00**
Tome II : **Le Capital d'exploitation**, 1 vol. in-8°, 372 pp., — **Épuisé**

PRÉCIS DE DROIT VÉTÉRINAIRE

par **F. LIÉGEOIS**

Professeur à l'École de médecine vétérinaire, à Cureghem

1 vol. in-8°, 332 pp. br. **60,00**

TRAITÉ COMPLET D'AVICULTURE

par **J. LAHAYE, J MARCQ** et **E. CORDIEZ**

Prof. à l'École de Médecine vétérinaire, à Cureghem. Prof. à l'Institut agronomique à Gx.

1 vol. in-8°, 660 pp., 219 fig., 9 hors-texte en quadrichromie, br. **375,00**

LE CHEVAL

par **J. MARCQ** et **J. LAHAYE**

Prof. à l'Institut agron. à Gx. Prof. à l'École de médecine vétérinaire, à Cureghem

Tome I : **Extérieur du Cheval**, 304 pp., 193 fig. br. **175,00**

Tome II : **Zootechnie spéciale. Alimentation. Hygiène. Amélioration.** br. **425,00**

LA CANNE A SUCRE AUX ANTILLES FRANÇAISES

par **J. GUILLAUME**

Ingénieur, Chef de Fabrication aux Antilles.

1 vol. in-8°, IX-215 pp., fig. br. **56,00**

ÉLÉMENTS DE PATHOLOGIE VÉGÉTALE

appliquée à la Phytotechnie

par **Ém. MARCHAL**

Professeur émérite à l'Institut agronomique de l'État, à Gembloux.

P. MANIL et **R. VANDERWALLE**

Professeur à l'Institut agron. de Gembloux. Chargé de cours à l'Inst. agron. de Gembloux.

1 vol. in-8°, XXVI-540 pp., 205 fig. br. **290,00**

ÉLÉMENTS DE PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE

Les bases scientifiques de la Phytotechnie

par **Ém. MARCHAL**

Professeur à l'Institut agronomique de l'État, à Gembloux.

1 vol. in-8°, XVI-344 pp., 131 fig. br. **225,00**

TRAITÉ DE SYLVICULTURE

par **A. POSKIN**

Professeur à l'Institut agronomique de l'État, à Gembloux.

1 vol. in-8°, 532 pp., 166 fig. br. **260,00**

A TRAVERS LES FORÊTS DE PINSAPO D'ANDALOUSIE

Étude de Dendrologie, de Sylviculture et d'Entomologie forestière.

par **A. BARBEY**

Expert forestier, Docteur ès Sciences.

1 vol. in-8°, 110 pp., 41 pl., br. **40,00**